O FLUKTUACYACH TERMODYNAMICZNYCH
I RUCHACH BROWNA.

NAPISAŁ

MARYAN SMOLUCHOWSKI.

WARSZAWA

WYDAWNICTWO REDAKCYI

PRAC MATEMATYCZNO-FIZYCZNYCH.

—

1914.

Drukarnia Rubieszewskiego i Wrotnowskiego w Warszawie.

O FLUKTUACYACH TERMODYNAMICZNYCH
I RUCHACH BROWNA

NAPISAŁ

MARYAN SMOLUCHOWSKI.

WARSZAWA
WYDAWNICTWO REDAKCYI
PRAC MATEMATYCZNO-FIZYCZNYCH.

—

1914.

MARYAN SMOLUCHOWSKI.

O fluktuacyach termodynamicznych i ruchach Browna.

Fluctuations thermodynamiques et mouvements browniens.

WSTĘP.

Indukcyjny charakter Fizyki pociąga za sobą tę konsekwencyę, iż żadnej hypotezy w Fizyce nigdy nie możemy udowodnić w tem znaczeniu, w jakiem używamy słowa „dowód“ w Matematyce. Jeżeli dbamy o ścisłość terminologii, nie powinniśmy wogóle mówić o „prawdziwości“ żadnej teoryi fizycznej, ani nawet o jej prawdopodobieństwie[1], tylko o jej większej lub mniejszej użyteczności, a pojęcie „experimentum crucis“ musimy porzucić, jako pozbawiony istotnego znaczenia przeżytek dawniejszych, naiwniejszych czasów, kiedy nauka nie była jeszcze tak jak dzisiaj przesiąknięta sceptycyzmem Teoryi poznania.

Mimo to zdarza się i dzisiaj, że znajdujemy tak systematyczne potwierdzenia pewnej teoryi, tak zadziwiające sprawdzenia wniosków, początkowo wzbudzających nieufność, że zdaje się nam, jakoby zaufanie nasze do danej teoryi zyskało podstawy wprost namacalne, choć nauka ostrzega nas przed bezwzględną wiarą.

Astronom dzisiejszy przyjmuje system Kopernika jako fundament bezwzględnie pewny. Fizykowi wydaje się niemożliwem wątpić o „prawdziwości“ undulacyjnej teoryi zjawisk akustycznych, — choć filozof słusznie każdą teoryę uważać będzie za „obraz“ zjawisk przyrody, nie zgadzający się z rzeczywistością, tylko do pewnego stopnia odpowiadający naszym wrażeniom zmysłowym, przez owe zjawiska wzbudzonym.

[1]) Ponieważ nie mamy żadnej możności określenia, co przez prawdopodobieństwo w tem znaczeniu mamy rozumieć.

Do rzędu teoryj, takie niezwykłe wzbudzających zaufanie, przybyła w nowszych czasach także atomistyczno-kinetyczna teorya materyi. Zyskała ona po dłuższym okresie upadku tak jaskrawe potwierdzenia, z zarzutów przeciwko niej podnoszonych wyrosły tak niespodziewane „dowody", że utwierdziło się jej stanowisko, jako jednej z najpewniejszych i najważniejszych teoryj fizycznych. Dowodów tych (w znaczeniu ograniczonem słowa) dostarczyły głównie badania dwu kategoryj zjawisk: właściwości gazów rozrzedzonych oraz fluktuacyj termodynamicznych.

Badania nad gazami rozrzedzonymi [1] wykazały istotne znaczenie pojęcia t. zw. „drogi swobodnej" drobin i tym samym stwierdziły słuszność nowszych pojęć o drobinowej strukturze gazów. Pomiary Maxwella, a później Kundta i Warburga, sprawdziły nieprawdopodobnie brzmiące przypuszczenie teoryi kinetycznej: że lepkość gazu nie zależy od stopnia jego rozrzedzenia, że natomiast przy bardzo wielkich rozrzedzeniach, gdy swobodna droga drobin jest porównalna z rozmiarami naczynia, występuje ślizganie się gazu wzdłuż ścian naczynia, dające się także ilościowo dokładnie określić jako funkcya drogi swobodnej.

Zupełnie analogiczne zjawisko znalazł autor niniejszego referatu, zgodnie z teoryą, w zakresie przewodnictwa cieplnego, a doszedł równocześnie do wniosku dalszego: że w gazach bardzo rozrzedzonych („gaz ultrararéfié") — t. j. gdy droga swobodna większa jest niż rozmiary naczyń — zjawisko przewodnictwa powinno się odbywać w sposób zupełnie różny od normalnego, a mianowicie tak, jak gdyby ono było promieniowaniem cieplnem, o natężeniu proporcyonalnem do gęstości gazu. Dzięki wydoskonaleniu techniki eksperymentalnej (pompa Gaedego i t. p.), Knudsen zdołał stwierdzić doświadczalnie nie tylko te wnioski, ale również inne ciekawe konsekwencye teoretyczne, odnoszące się do transpiracyi i występowania sił radyometrycznych w gazach rozrzedzonych, a Gaede w ostatnich latach jeszcze dalej poprowadził te badania i uwieńczył je wynalezieniem swej słynnej „pompy molekularnej".

Jakkolwiek ważnem jest jednak doświadczalne sprawdzenie owych przewidywań teoryi kinetycznej w zakresie Fizyki gazów rozrzedzonych, jako dowód słuszności naszych poglądów na strukturę drobinową gazów, przecież druga kategorya zjawisk — badania nad fluktuacyami — posiada jeszcze wiele donioślejsze ogólne znaczenie, gdyż wiążą się one bezpośrednio z zasadniczym rysem teoryi kinetycznej, który w przeciwstawieniu do poglądu termo-

[1]) Pewien ogólny pogląd, wraz z wskazówkami bibliograficznemi dają artykuły: L. Dunoyer, Les gaz ultrararéfiés, w dziele: Les idées modernes sur la constitution de la matière, Paris 1913 p. 215; M. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac, 1911 p. 432; M. Knudsen, Rapp. Congres Solvay, Paris 1912.

dynamicznego podkreśla pewien indeterminizm[1] makroskopijnych zjawisk materyalnych, pociągający za sobą wprowadzenie w dziedzinę Fizyki pojęć przypadku i prawdopodobieństwa i wyrażający się już w zewnętrznej formie tej teoryi: używaniem statystycznej metody rozumowania. Wcieleniem owego indeterminizmu jest w dawnej klasycznej teoryi kinetycznej słynne prawo rozdziału prędkości drobinowych, wygłoszone przez Maxwella w roku 1860. Nie tylko kierunek prędkości każdej drobiny jest przypadkowy, ale tak samo od przypadku zależy jej wielkość. Waha się ona około pewnej wartości średniej i tylko ta wartość średnia jest ściśle określona przez temperaturę gazu. Jest to pierwszy przykład zjawisk, które dzisiaj określamy ogólną nazwą „fluktuacyj" i któremi w niniejszem studyum bliżej zająć się zamierzamy.

Genialna myśl Maxwella wprowadziła zupełnie nowy rys w rozważania kinetyczne, ale znaczenie jej ograniczało się na razie do czystej teoryi, gdyż potrafiono tylko pośrednią drogą obliczać owe średnie prędkości, a nie znano sposobu bezpośredniego, doświadczalnego wyznaczania ich, a tem mniej sprawdzenia Maxwellowskiego prawa rozdziału. Dopiero ostatnie lata zaznaczyły się wybitnym pod tym względem postępem; poznano eksperymentalną metodę wyznaczania prędkości drobinowych, snując dalej badania, rozpoczęte niegdyś przez Rayleigha i Michelsona, nad szerokością linij widmowych, która na mocy prawa Dopplera musi odzwierciadlać rozkład prędkości drobin światło wysyłających. Pomiary widmowe, dokonane przez francuskich fizyków Buissona i Fabry'ego[2] przy użyciu rozrzedzonych gazów jednoatomowych (He, Ne, Kr, pobudzonych do świecenia w rurkach Geisslera), dały wyniki najzupełniej zgodne z teoretycznem obliczeniem średnich prędkości drobinowych. Zyskano zatem doświadczalne sprawdzenie twierdzenia zasadniczego, które wydawało się zrazu najzupełniej nieprzystępnem dla obserwacyi bezpośredniej; nie zdołano jednak jeszcze wydoskonalić tej metody tak dalece, żeby mogła posłużyć jako kontrola całego prawa rozdziału prędkości[3].

W rozwoju teoryi kinetycznej właśnie ów indeterminizm stanowił najpoważniejszą trudność, która przez pewien czas tak dalece dyskredytowała

[1]) Używamy słowa „indeterminizm" dla oznaczenia, że przebieg zjawiska zależy od okoliczności, nie przystępnych nigdy bezpośredniej kontroli doświadczalnej, t. j. od spółrzędnych i od prędkości wszystkich atomów; przyjmujemy wszakże, że od tych wielkości zależą w sposób prawidłowy. Nie jest to zatem właściwy indeterminizm w filozoficznem znaczeniu słowa.

[2]) H. Buisson et Ch. Fabry, Journ. d. phys. **2**. p. 442, 1912.

[3]) Interesujące próby zostały pod tym względem także podjęte przez Richardsona (Phil. Mag. **16**, p. 890, 1908; **18**, p. 681, 1909) oraz Millikana (Phys Zeitschr. **11**. p. 11, p. 1102, 1910) przy sposobności zbadania pewnych zjawisk elektronowych. Zbyt wiele jednak zawierają one hypotez dodatkowych, żeby można z nich wyciągnąć wnioski stanowcze.

tę teoryę, że liczba jej zwolenników stopniała do szczupłego grona pod koniec 19-go wieku. Wszak zdawało się, że owa nieokreśloność zjawisk elementarnych drobinowych musi za sobą pociągnąć także pewną nieokreśloność wypadkowych zjawisk makroskopijnych, najzupełniej sprzeczną z doświadczeniem codziennem, które przekonało nas tak dalece o prawidłowości zjawisk fizycznych, że uważamy ją za pewnik niewzruszony.

Najdobitniej sprzeczność ta występuje w uwadze, uczynionej pierwszy raz, zdaje się, przez Loschmidta, że wszystkie zjawiska materyalne powinny być odwracalne, jeżeli w nich się ujawniają tylko siły konserwatywne (jak się przyjmuje w teoryi kinetycznej). Zdawałoby się, że w przeciwstawieniu do chwilowego, rzeczywistego układu prędkości wszystkich drobin równie dobrze istnieć mógłby inny układ, w którym wszystkie prędkości miałyby wielkości takie same ale kierunki przeciwne, a wówczas zjawisko całe musiałoby przebiegać w sposób odwrotny. Tymczasem taki przebieg odwrotny tworzyłby jaskrawą sprzeczność z doświadczalnie ugruntowanem twierdzeniem Termodynamiki o bezustannem wzrastaniu entropii.

Pokrewny w treści, choć pod względem formy odmienny, zarzut przeciwko teoryi kinetycznej podniósł Zermelo w roku 1896, powołując się na twierdzenie Poincarégo, według którego ruchy skończonych, konserwatywnych systemów mechanicznych są „quasi-peryodyczne“, gdyż zawsze „podać można skończony okres czasu, w obrębie którego spółrzędne i prędkości wszystkich punktów materyalnych zbliżą się dowolnie blizko do swych wartości początkowych“. Z tego twierdzenia również wynikałoby, że entropia musiałaby z czasem powrócić do wartości początkowej.

Boltzmann wprawdzie usiłował wytłómaczyć te sprzeczności w ten sposób, że przebieg „odwrotny“ zjawiska termodynamicznego jest wprawdzie możliwy, ale nadzwyczaj nieprawdopodobny, że ów „quasi-peryod“ (Poincaré-Zermelo) jest w przypadkach dostępnych obserwacyi okresem niezmiernie długim, tak że nie możemy się spodziewać, żebyśmy kiedykolwiek spostrzegli zjawisko, wykazujące zboczenia od przebiegu normalnego.

Nie da się jednak zaprzeczyć, że wywody Boltzmanna posiadały jeszcze liczne wady. Ogólne twierdzenia jego opierały się w znacznej części na intuicyi, a nie na rachunku, metoda matematyczna zaś, której najczęściej używał, polega na twierdzeniu o prawdopodobieństwie zjawisk złożonych i usprawiedliwić się daje tylko przy założeniu, że gaz jest „drobinowo nieuporządkowany“ (molekular ungeordnet), albo przynajmniej, że stan jego dąży zawsze do coraz większego nieporządku. Hypotezie tej, którą także jeszcze np. Planck[1] uważa za niezbędną, słusznie zarzucano niejasność; autorowi

[1]) M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Leipzig 1910, p. 50.

niniejszego referatu zaś wydaje się ona niesłuszną, a co więcej niepotrzebną (Patrz § 42).

Niejasności owe, czy sprzeczności, tkwiące właściwie już w samym indeterminizmie założeń podstawowych, które teoryi kinetycznej zarzucali zwłaszcza zwolennicy szkoły energetycznej, wyznającej bezwzględną ścisłość praw Termodynamiki (jak Ostwald, Duhem, Mach, Helm), przyczyniły się bardzo do tego, że pod koniec ubiegłego wieku teoryę tę uważano zazwyczaj za przeżytek, skazany na zagładę[1]. Zastanowiło to wprawdzie krytyków, że w roku 1901 jeden z najgenialniejszych badaczy na polu Termodynamiki, Gibbs, wydał dzieło p. t. „Elementary principles of statistical mechanics", którego tendencyą było udowodnić, że pewnego rodzaju zbiorowiska systemów mechanicznych muszą się w przeciągu długich okresów czasu zachowywać na ogół w sposób zgodny z zasadami Termodynamiki i że owe zboczenia, przewidywane przez teoryę kinetyczną, pozostaną niedostrzegalnie małemi w przypadkach dostępnych doświadczeniu, gdyż wobec olbrzymiej liczby drobin prawo wielkich liczb musi się stosować z wielką dokładnością. Metody matematyczne Gibbsa pod niektórymi względami stoją wyżej od metod Boltzmanna, ale i w nich znajdują się pewne luki argumentacyi logicznej, wypełnione rozumowaniem intuicyjnem, tak że i one sceptyków, wątpiących o możliwości pogodzenia pojęć kinetycznych z Termodynamiką, nie zdołały przekonać.

Przyznać musimy, że, mimo cennych prac późniejszych (Einstein, Hertz, Ehrenfest, Ornstein i inni), nie wszystkie jeszcze trudności znalazły całkowite wyjaśnienie, i w Mechanice statystycznej jeszcze pozostaje pole do utrwalenia struktury logiczno-matematycznej[2].

Jeżeli zatem w ciągu ostatniego dziesięciolecia taki zupełny przewrót nastąpił w poglądach świata naukowego na wartość teoryi atomistyczno-kinetycznej, że w roku 1906 nawet dawny, zacięty jej przeciwnik, Ostwald pod jej wpływem wątpić zaczął o nieomylności Termodynamiki dogmatycznej[3],

[1]) Patrz np. Wstęp do drugiego tomu dzieła Boltzmanna: Gastheorie (1898); W. Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie 2 wyd. (1899) str. 11, 95; tenże: Überwindung d. naturwissensch. Materialismus Leipzig 1895; E. Mach, Principien d. Wärmelehre (1896) p. 364, 429; P. Duhem, Ewolucya Mechaniki. Wiadom. mat. t. 7, 8 (1903, 1904).

[2]) Co do literatury tego przedmiotu odsyłamy przedewszystkiem do świetnego artykułu sprawozdawczego B. i T. Ehrenfestów w Encyklopedyi nauk matematycznych; uzupełnić trzeba go pracami najnowszemi, między któremi wymieniamy: J. Kroo (Bull. Acad. Crac. 1913, p. 548).

[3]) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, p. 383, 1906; na innem miejscu, we wstępie do czwartego wydania wymienionego wyżej Grundriss (1908), autor ten powiada (odnośnie do ruchów Browna): „Ich habe mich überzeugt, dass wir seit kurzer Zeit in den Besitz der experimentellen Nachweise für die discrete oder körnige Natur der Stoffe gelangt sind, welche die Atomhypothese seit Jahrtausenden vergeblich gesucht hatte".

jeżeli dzisiaj teorya ta odzyskała w zupełności znaczenie podstawowego poglądu dla Fizyki materyi, to zawdzięczać należy te zmiany nie wydoskonaleniu subtelnej analizy Mechaniki statystycznej, lecz po części pośredniemu wpływowi potężnego rozwoju Teoryi elektronowej, głównie zaś tym badaniom, które wykazały w sposób zupełnie naoczny, że owe przewidywane przez teoryę kinetyczną zboczenia od normalnego przebiegu zjawisk faktycznie istnieją.

To właśnie stanowi główne znaczenie tych zjawisk fluktuacyjnych, że one stanowczo rozstrzygają dawny spór z Termodynamiką — na niekorzyść tejże. Dowodzą one, że makroskopijne parametry termodynamiczne nie wystarczają do ścisłego określenia stanu układu materyalnego i że indeterminizm mikroskopijnych zjawisk drobinowych nie jest wytworem wyobraźni fizyków teoretyków, tylko że przejawia się w dostrzegalny sposób, w owych przypadkowych fluktuacyach. Tem samem statystyczna metoda rozumowania i złączony z nią rachunek prawdopodobieństwa wysuwają się na czoło Fizyki, jako właściwe metody badania teoretycznego, a Termodynamika I wszystkie dotychczasowe prawa Fizyki, — o ile odnoszą się do ciał materyalnych[1] — schodzą do rzędu przybliżenie ważnych reguł przeciętnego przebiegu zjawisk.

Fluktuacye gęstości.

§ 1. **Prawdopodobieństwo obecności pewnej liczby drobin w danej przestrzeni.** Istotę zjawisk fluktuacyjnych najlepiej zrozumiemy, rozstrząsając najprzód najprostszy przykład takich zjawisk, a następnie stopniowo uogólniając poznane prawidła. Tym najprostszym przykładem są fluktuacye gęstości gazu idealnego, znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej, i od nich też rozpocząłem systematyczne badanie tych zjawisk w r. 1904[2]. Wyróżnia się on między innymi tym, że można go zanalizować teoretycznie prostym sposobem bezpośrednim, nie wymagającym wcale powoływania się na ogólne wzory Mechaniki statystycznej.

W klasycznej teoryi kinetycznej przyjmuje się zawsze, że liczba drobin, zawartych w pewnej objętości gazu, jest proporcyonalna do tejże objętości, tak jak gdyby chodziło o substancyę ciągłą, i wszystkie obliczenia Maxwella, Clausiusa, Boltzmanna, w nowszych czasach Langevina, Jeansa, J. J. Thomsona i t. d. opierają się na tem założeniu. Widocznie jednak przyjęcie takie musi za sobą pociągnąć błędy, z powodu nieciągłości drobino-

---

[1] Wyłączamy same prawa Mechaniki oraz grawitacyi. Kto wie jednak, czy nie uda się kiedyś także rozłożyć zjawisk grawitacyi lub równań Lorentza na prostsze mikroskopijne zjawiska składowe.

[2] M. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, p. 626. 1904; Bull. Acad. Crac. 1907, p. 1057.

wych, gdy chodzi o przestrzenie, których rozmiary są tego rzędu wielkości (albo też mniejsze), jak odległości drobinowe. Ale nawet i w większych przestrzeniach wadliwość jego musi występować, gdyż drobiny w gazie idealnym nie będą ułożone w regularnych odstępach — jak to zapewne ma miejsce w kryształach — tylko zupełnie przypadkowo, a wskutek tego muszą występować przypadkowe ich nagromadzenia i rozrzedzenia.

Prawdopodobieństwo takiego przypadkowego zgęszczenia można w tym razie ocenić w następujący sposób:[1])

Jeżeli w naczynie o objętości V wpuściliśmy jednę drobinę gazu a, wówczas prawdopodobieństwo, ażeby ona chwilowo się znajdowała w części owego naczynia, posiadającej objętość v, wynosić będzie $\frac{v}{V}$. Wpuszczając drugą drobinę b, trzecią drobiną $c,..$, drobinę n, otrzymamy dla analogicznych prawdopodobieństw takie same wyrażenia, gdyż założenie, że mamy do czynienia z gazem idealnym, wyklucza istnienie sił międzydrobinowych, więc obecność jednej drobiny nie wpływa wcale na prawdopodobieństwo obecności innych.

Prawdopodobieństwo, ażeby równocześnie wszystkie owe drobiny a, b, $c, \ldots, n$ znajdowały się w objętości v, będzie zatem wynosiło $\left(\frac{v}{V}\right)^n$. Jeżeli zaś w całości wpuściliśmy N drobin do naczynia V, prawdopodobieństwo, ażeby pozostające $N-n$ drobiny nie znalazły się w objętości v, tylko w pozostałej części $V-v$, będzie analogicznie $\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$.

Jeżeli zaś indywidualność drobin jest nam obojętna i tylko o to chodzi, żeby jakiekolwiek n z pomiędzy wszystkich N znajdowały się w przestrzeni v, a reszta w przestrzeni $V-v$, otrzymamy odpowiednie wyrażenie na prawdopodobieństwo, mnożąc iloczyn powyższych wyrażeń przez odpowiednią liczbę kombinacyj:

$$P(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}. \qquad (1)$$

W razie równomiernego rozkładu przypadłaby na ową przestrzeń v liczba $\frac{vN}{V}$, którą dla skrócenia oznaczymy przez ν. Przy użyciu tego skrócenia

[1]) Niedawno R. Lorenz i W. Eitel przedstawili wyniki mojej pracy w obszernym wywodzie, wykonywając z drobiazgową szczegółowością rachunki przezemnie krótko zaznaczone: Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, p. 293, 434. 1914. Więcej systematyczna, ale rachunkowo zawilsza metoda rozważania, na którą przed kilkoma miesiącami prof. Wł. Natanson zwrócił moją uwagę, polega na podzieleniu całej przestrzeni V na pewną liczbę przedziałów o jednakowej wielkości i obliczeniu prawdopodobieństwa różnych rozkładów drobin na owe przedziały – podobnie jak według Boltzmanna postępuje się przy obliczeniu entropii. Ostateczne wyniki są oczywiście te same·

otrzymujemy ostateczne wyrażenie, przyjmując że $\frac{n}{N}$, $\frac{v}{V}$, są dostatecznie małemi liczbami, przez użycie znanego wzoru Stirlinga:

$$\log N! = (N + \tfrac{1}{2}) \log N - N + \tfrac{1}{2} \log 2\pi + \ldots$$

w formie następującej:

$$P(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}. \tag{2}$$

To jest owo wyrażenie, do którego dążyliśmy; oznacza ono prawdopodobieństwo, ażeby n drobin było zawartych w przestrzeni, na którą w razie równomiernego rozkładu przypadłaby liczba ν drobin. Prawdopodobieństwo, żeby żadna drobina w niej się nie znalazła, będzie zatem $P(0) = e^{-\nu}$. Prawdopodobieństwo obecności tylko jednej, właśnie dwóch, właśnie trzech... drobin będzie wynosiło: $\nu e^{-\nu}$, $\frac{\nu^2}{2} e^{-\nu}$, $\frac{\nu^3}{2.3} e^{-\nu} \ldots$

Suma tych wszystkich wyrazów oczywiście musi się równać jedności, a przeciętna liczba drobin jest ν, zatem:

$$P(1) + 2P(2) + 3P(3) + \ldots = \nu,$$

co również łatwo się daje sprawdzić.

§ 2. **Odległość najbliższej drobiny sąsiedniej.** Pierwsze z powyższych wyrażeń, $P(0)$, można zresztą jeszcze w inny sposób interpretować, jeżeli się przyjmie przestrzeń v w kształcie kuli, wykreślonej około pewnej drobiny; ujawnia się wówczas związek w pewnem zagadnieniem, które P. Hertz opracował w roku 1907, nie wiedząc zresztą widocznie o mojej dawniejszej pracy [1].

Wyrażenie $P(0)$ oznacza w takim razie prawdopodobieństwo, ażeby owa przestrzeń kulista pozostała pustą, czyli ażeby najbliższa drobina posiadała odległość większą niż promień owej kuli r_1. Można wówczas rozróżnić dwie alternatywy: 1) drobina najbliższa znajduje się w odległości większej niż promień r_2, przy czem zakładamy $r_2 > r_1$, a prawdopodobieństwo tego przypadku wynosi $e^{-\nu_2}$ — albo 2) odległość jej jest zawarta między granicami $r_1 > r > r_2$. Prawdopodobieństwo tej drugiej alternatywy oznaczymy przez $P(r_1 r_2)$.

Wynika zatem:

$$e^{-\nu_1} = e^{-\nu_2} + P(r_1 r_2),$$

czyli otrzymujemy tym sposobem prawdopodobieństwo $P(r_1 r_2)$ takiego

[1]) P. Hertz, Mathem. Ann. **67**, p. 387 (1909).

układu, w którym najbliższa sąsiadka danej drobiny znajduje się w warstwie kulistej o promieniach r_1, r_2. Przechodząc zaś do granicy dla małych $(r_2 - r_1) = dr$, mamy prawdopodobieństwo pobytu jej w obrębie elementarnej warstwy kulistej o promieniu r:

$$P_r dr = e^{-\nu} \frac{d\nu}{dr} dr. \tag{3}$$

Wyrażenie to można w innej formie napisać, wprowadzając pojęcie gęstości (czyli liczby drobin przypadającej na jednostkę objętości) γ, gdyż wówczas mamy $\nu = \frac{4}{3}\pi r^3 \gamma$, a zatem:

$$P_r dr = 4\pi r^2 \gamma e^{-\frac{4}{3}\pi r^3 \gamma} dr.$$

Stąd oblicza się przeciętna odległość najbliższej drobiny:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r P_r dr = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi\gamma}} \int_0^\infty x^{1/3} e^{-x} dx = \frac{0{\cdot}554}{\sqrt[3]{\gamma}}. \tag{4}$$

Hertz doszedł do takich samych wyników inną metodą, a rozważał również analogiczne przykłady w przestrzeni wielowymiarowej. Dla porównania zważmy, że w razie równomiernego układu prostokątnego odległość drobin wynosiłaby $r = \frac{1}{\sqrt[3]{\gamma}}$, a w razie układu czworościennego (który jest najgęstszym układem równomiernym): $r = \frac{1}{\sqrt[3]{\gamma\sqrt{2}}} = \frac{0{\cdot}891}{\sqrt[3]{\gamma}}$. Różnica tych liczb, w porównaniu z obliczonem $\bar{r}$, ilustruje dobrze nieregularność układów drobinowych, zresztą jednak zagadnienia te mają wyłącznie teoretyczne znaczenie. Większą doniosłość natomiast posiadają kwestye następujące.

§ 3. **Średnie i przeciętne odchylenie. Prawdopodobieństwo pewnego zgęszczenia.** Nierównomierność przypadkowego układu drobin ocenić się daje według „przeciętnej“ lub „średniej“ wielkości odchylenia rzeczywistej liczby drobin n od normalnej ich liczby ν. Określenia te rozumiemy w następujący sposób: jeżeli wprowadzimy pojęcie zgęszczenia δ, czyli stosunku nadmiaru liczby drobin do przeciętnej ich liczby:

$$\frac{n - \nu}{\nu} = \delta,$$

wtedy „przeciętnem odchyleniem“ nazwiemy średnią arytmetyczną bezwzględnych wartości $|\delta|$; natomiast przez „średnie odchylenie“ rozumieć będziemy pierwiastek z przeciętnego kwadratu wartości δ.

Obie te wielkości dają się łatwo obliczyć na podstawie wzoru (2). Dla pierwszej z nich wynika:

$$|\delta| = 2 \frac{\nu^k e^{-\nu}}{k!}, \tag{5}$$

gdzie k oznacza liczbę całkowitą równą ν, albo jeżeli ν nie jest całkowite, najbliższą liczbę całkowitą mniejszą od ν[1].

Dla średniego odchylenia otrzymuje się jeszcze prostszy wzór:

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}, \tag{6}$$

który wskazuje, że wielkość ta zależy wyłącznie od liczby normalnie przypadającej na daną przestrzeń i jest do pierwiastka z niej odwrotnie proporcyonalna.

Zasadniczy wzór na prawdopodobieństwo pobytu pewnej liczby drobin w danej przestrzeni (2) przyjmuje uproszczoną postać przez wprowadzenie pojęcia zgęszczenia δ, jeżeli stosując go do wielkich liczb ν, użyjemy wzoru Stirlinga na rozwinięcie liczby $\nu!$. Staje się on identycznym z prawem rozdziału błędów Gaussa:

$$P(\delta)\, d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}}\, d\delta. \tag{7}$$

Średnie zgęszczenie wówczas znów oblicza się za pomocą tego wzoru (6) jak poprzednio, a przeciętne odchylenie gęstości będzie mniejsze od średniego w stosunku $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$.

§ 4. **Wpływ sił międzydrobinowych.** Zanim przejdziemy do kwestyi, o ile wyniki naszych rozważań dają się sprawdzić doświadczalnie, zastanówmy się jeszcze, jakie zmiany w tem zjawisku spowodować musiałoby istnienie międzydrobinowych sił przyciągających lub odpychających. Zrozumieć można bez żadnego rachunku, że siły przyciągające muszą stwarzać tendencyę asocyacyjną, a zatem przyczyniać się będą do powiększenia owych przypadkowych nierównomierności, jakieby także w gazie idealnym musiały istnieć. Odpychające siły natomiast będą miały skutek przeciwny: będą dążyły do wyrównania gęstości.

Taki istotnie otrzymałem wynik przy szczegółowem obliczeniu (w pracy cytowanej), opartem na metodach statystyki drobinowej, których używali

[1]) Podałem ten wzór listownie Th. Svedbergowi, który go ogłosił w Zeitschr. f. phys Chem. **73**, p. 547, 1910.

Maxwell i Boltzmann w swych badaniach nad ekwipartycyą energii. Nie wchodząc w szczegóły, ograniczę się na przytoczeniu rezultatu końcowego, który się tym właśnie sposobem utrzymuje, wprowadzając założenią, służące za podstawę do wyprowadzenia wzoru Van der Waalsa, mianowicie że drobiny zachowują się jak kule sprężyste, działające na siebie siłami przyciągającemi (o stosunkowo wielkiej sferze działania).

Prawdopodobieństwo zgęszczenia δ jest w takim razie dane przez wyrażenie:[1]

$$P(\delta) = a e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}\left[1 + \frac{2b}{v} + \frac{15}{8}\frac{b^2}{v^2} - \frac{2c}{vR\theta}\right]}, \tag{8}$$

w którem b jest czterokrotną objętością drobin kulistych, c jest wielkością zależną od natężenia sił przyciągających, a zaś jest spółczynnikiem proporcyonalności, określającym się w znany sposób z warunku:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P\, d\delta = 1.$$

Kształt tego wzoru ilustruje wyżej wygłoszone twierdzenie: siła przyciągająca zmniejsza bezwzględną wartość wykładnika. a zatem powiększa owe nierównomierności, podczas gdy siły odpychające, które się ujawniają w chwili zderzeń kul sprężystych, potęgują dążność do wyrównania gęstości.

§ 5. **Ogólne wzory na fluktuacye gęstości.** Znacznie prostszą formę przybierają powyższe rachunki dla gazów nieidealnych, jeżeli opieramy je nie na owej bezpośredniej metodzie obliczenia, tylko na użyciu $e^{-h\chi}$ — prawa Boltzmanna, co umożliwia wyprowadzenie wniosków w bardzo ogólnej postaci, dającej się zastosować do jakiegobądź ośrodka płynnego, o znanem równaniu charakterystycznem.[2].

Owo prawo Boltzmanna można wyrazić w następującej formie[3]: Jeżeli porównywamy stany równowagi termodynamicznej (w tej samej temperaturze) dwóch analogicznych systemów drobinowych, które różnią się w swym ustroju jedynie tem, że w jednym z nich A panują pewne siły potencyalne (zewnętrzne albo międzydrobinowe), których brakuje w drugim B, wtedy prawdopodobieństwo pewnej konstelacyi drobin w systemie A będzie większe od analogicznej konstelacyi w systemie B w stosunku $e^{-h\chi}$, gdzie χ

[1]) Wzór (18) loc. cit. p. 639, w nieco odmiennej pisowni.

[2]) M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Krak. **47**, p. 179, 1908; Ann. d. Phys. **25**, p 205, 1908.

[3]) Porównaj n. p. Boltzmann, Gastheorie II Th. p. 137.

oznacza energię potencyalną owej konstelacyi, a h jest znanem skróceniem:

$$h = \frac{N}{H\theta}.$$

Prawo to, które uważać można za uogólnienie znanego wzoru, określającego rozkład ciśnienia barometrycznego, jest w związku z Boltzmannowskiem pojęciem entropii i tworzy w nieco odmiennem sformułowaniu ważny składnik Mechaniki statystycznej; zobaczymy później, że na nim oprzeć można ogólną teoryę fluktuacyj (§ 37).

Wyobraźmy sobie gaz, zamknięty w naczyniu walcowatem zapomocą tłoka, do którego przykładamy siłę F, równoważącą stałe ciśnienie zewnętrzne p_0, oraz zależne od położenia tłoka, wewnętrzne ciśnienie p. W takim razie wypadkowa wszystkich sił działających na tłok jest zero i tłok z równem prawdopodobieństwem może przyjąć jaką bądź pozycyę w obrębie owego naczynia. Będzie on je istotnie przebiegał, wykonywając rodzaj ruchu Browna (patrz Rozdział II), i pod względem energii kinetycznej będzie się tak zachowywał, jak gdyby był drobiną pewnego rodzaju.

Jeżeli zaś usuniemy owe dodatkowe siły F (czyli przyłożymy takie same siły w przeciwnym kierunku) i tłok pozostawimy wyłącznie działaniu ciśnień gazu, wtedy prawdopodobieństwo pewnej jego pozycyi będzie określone przez powyższe twierdzenie, przy podstawieniu za wielkość χ: pracy wykonanej przez owe siły dodatkowe — F, przy poruszeniu się tłoka z pewnej pozycyi początkowej. Ponieważ zaś rodzaj tłoka w tem rozważaniu jest zupełnie obojętny, można go też usunąć zupełnie i otrzymuje się tym sposobem prawdopodobieństwo konstelacyi, w której objętość właściwa gazu będzie zawarta między v i $v + dv$:

$$P(v)\,dv = A e^{-\frac{\nu}{R\theta}\int_{v_0}^{v}(p-p_0)\,dv}. \tag{9}$$

Jeżeli chodzi o niewielkie odstępstwo od gęstości normalnej, można rozwinąć całkę, zawartą w wykładniku, a oznaczającą pracę użytą na izotermiczne zgęszczenie gazu z objętości normalnej do objętości rozważanej, na szereg Taylora i otrzymuje się:

$$P(\delta)\,d\delta = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\alpha\delta^2}\, d\delta, \tag{10}$$

gdzie α jest skróceniem wyrażenia:

$$\alpha = -\frac{\nu}{2R\theta\rho\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\right)}. \tag{11}$$

Stąd wynika średnie przypadkowe zgęszczenie:

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \sqrt{-\frac{R\theta\rho}{\nu}\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\right)}. \tag{12}$$

Wielkość średniego zgęszczenia zależy zatem w danym ośrodku od liczby drobin ν przestrzeni rozważanej w taki sam sposób, jak to już widzieliśmy w poprzednim przykładzie (§ 3). Jakie zaś w różnych ośrodkach panować będą zgęszczenia, to zależy głównie od ściśliwości tychże; im mniejsza ściśliwość, tem większa tendencya do przypadkowych nierówności. Jeżeli ośrodek jest gazem idealnym, to przez podstawienie prawa Boyle-Charles'a powracamy znów do wzoru (7); tak samo, podstawiając wzór Van der Waalsa w formie przez Boltzmanna poprawionej:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}\right],$$

kładąc zatem

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R\theta}{v^2}\left[1 + \frac{2b}{v} + \frac{15}{8}\frac{b^2}{v^2} - \frac{2a}{vR\theta}\right],$$

otrzymujemy wynik zupełnie zgodny z poprzednio wyprowadzonym wzorem (8):

W celu lepszego uzmysłowienia sobie wielkości owych zgęszczeń i rozrzedzeń rozważmy kilka przykładów liczbowych. W jednym centymetrze sześciennym gazu o normalnem ciśnieniu gęstość będzie się różniła od normalnej przeciętnie tylko o 2.10^{-10} część, natomiast w obrębie kostek o rozmiarach mikroskopijnie jeszcze wyraźnie widzialnych $[0{\cdot}2\,\mu]^3$, które zawierają około $2{\cdot}4.10^5$ drobin, muszą panować średnie nierówności gęstości rzędu 0·2%. Podobnie, w objętości $[0{\cdot}2\,\mu]^3$ eteru etylowego (o temperaturze 20°) będą istniały średnie δ rzędu 0·03%.

§ 6. Wpływ fluktuacyj gęstości na równanie charakterystyczne i inne obliczenia teoretyczne. Łatwo zrozumieć można, że fluktuacye gęstości wpłynąć muszą na obliczenie wszelkich wielkości fizycznych, które zależą od innej potęgi liczby drobin aniżeli pierwszej potęgi. Wielkości proporcyonalne do liczby drobin (jak ciężar właściwy, ciepło właściwe), doznają odpowiednich oscylacyj, ale średnia wartość ich nie zmienia się, w porównaniu z ośrodkiem o równomiernej gęstości. Natomiast wszystkie znane dotychczas obliczenia drogi swobodnej, spółczynników lepkości, przewodnictwa cieplnego, obliczenia dotyczące przewodnictwa elektryczności w gazach i t. p., które bez wyjątku opierają się na przyjęciu równomiernego rozkładu drobin, wymagają pewnych poprawek, ze względu na powyższe zjawiska. Nie będą one na ogół bardzo

znaczne, ale z zasadniczego punktu widzenia potrzeba rewizyi owych rachunków jest ważna.

Te same uwagi odnoszą się również do obliczenia równania charakterystycznego z pewnych założeń co do istoty drobin i sił międzydrobinowych. Tak np. równanie Van der Waalsa zmienia, wskutek poprawki wyrazu $\frac{a}{v^2}$[1], która okazuje się zależną od temperatury, swój kształt w sposób bardzo zasadniczy. Poprawka ta byłaby tylko w tym razie znikomo mała, gdyby sfera działania sił przyciągających międzydrobinowych była bardzo duża w porównaniu z przestrzenią, w której jeszcze panują dostrzegalne nierównomierności.

Podobne rozważania stosują się także do wyrazów, zależnych od objętości. Obliczenia tych wyrazów, zawierających wyższe potęgi wielkości $\frac{b}{v}$, dokonane przez Boltzmanna, H. A. Lorentza, Jägera, Van Laara[2] w celu wyprowadzenia wzoru „ścisłego“, wymagają rewizyi, gdyż przyjęcie rozkładu równomiernego drobin jest równoważne z pominięciem wyrazów tego samego rzędu wielkości. Nie wchodzimy jednak na tem miejscu w te szczegóły, gdyż nie mają one zapewne wielkiego znaczenia praktycznego; wiemy dobrze, że założenia Van der Waalsa odbiegają wogóle dość daleko od rzeczywistości.

Z teoretycznego punktu widzenia zastosowanie powyższych rozważań do równania stanu przedstawia jednak pewien interes i pod tym względem, że w ciekawy sposób oświetla przejście z fazy gazowej do fazy ciekłej, jako zjawisko prawdopodobieństwa, i stwarza odpowiednią interpretacyę t. zw. reguły Maxwella, służącej do obliczenia ciśnienia pary nasyconej. Idąc dalej tą drogą, doszłoby się do racyonalnej teoryi zjawisk przesycenia i przegrzania — dział to dzisiaj jeszcze leżący zupełnie odłogiem. Nie ma tu miejsca na rozstrząsanie wszystkich owych zagadnień; odsyłamy do obszerniejszych uwag w miejscu wyżej wskazanem.

§ 7. **Fluktuacye gęstości w stanie krytycznym.** Rozumie się, że wszystkie omawiane poprzednio poprawki będą bardzo nieznaczne w zwykłych warunkach, jednak wielkość ich może niepomiernie wzrosnąć w pewnych przypadkach osobliwych, które sprzyjają występowaniu nierównomierności gęstości, a mianowicie w pobliżu „punktu krytycznego“ danej substancyi. Wszak wiadomo, że stan krytyczny określa się matematycznie warunkami:

[1]) Przybliżone obliczenie podałem w Boltzmann Festschrift, p. 635, 1904.

[2]) Porówn. np L. Boltzmann, Gastheorie II, p. 164, J. P. Kuenen, Zustandsgleichung, Braunschweig 1907, p. 164.

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0,$$

zatem w tym punkcie tendencya do nierównomierności jest nadmiernie zwiększona. Zastosowanie wzoru (10) byłoby jednak błędne, gdyż rozwinięcie całki wzoru (9) na szereg Taylora musi w tym przypadku objąć wyrazy czwartego rzędu; w samym punkcie krytycznym ważny będzie zatem wzór kształtu

$$P(\delta)\, d\delta = A e^{-\gamma \delta^4},$$

gdzie (13)

$$\gamma = -\frac{\nu}{R\theta_k} \frac{v_k^4}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_k,$$

który przy podstawieniu równania Van der Waalsa daje średnie odchylenie gęstości, zależne tylko od liczby drobin, nie zaś od rodzaju gazu, wyrażające się w funkcyach Γ w formie:

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt[4]{\nu}} \sqrt{\frac{8\,\Gamma(\frac{3}{4})}{3\,\Gamma(\frac{1}{4})}} = \frac{0{\cdot}949}{\sqrt[4]{\nu}}. \tag{14}$$

Obliczenie to daje pojęcie o nadzwyczajnym wzroście fluktuacyj w punkcie krytycznym. Tak np w przykładzie wymienionym w § 5 średnie fluktuacye osiągnęłyby wartości dwóch procentów gęstości przeciętnej, gdyby chodziło o eter, znajdujący się w temperaturze krytycznej, w przestrzeni $[0{\cdot}2\,\mu]^3$.

Z drugiej strony rachunek ten może uchodzić tylko za pewne przybliżenie, po pierwsze ze względu na znane wątpliwości, dotyczące dokładności równania Van der Waalsa, po drugie dlatego, że z powodu owych nierówności właśnie sam kształt owego równania powinien doznać pewnych zmian. Ta ostatnia uwaga ma znaczenie ogólniejsze, gdyż stosuje się do każdego równania charakterystycznego i wskazuje na potrzebę dalszego pogłębienia analizy matematycznej, o ile chodzi o ilościowo ścisłe obliczenie fluktuacyj w stanie krytycznym.

§ 8. **Teorya opalescencyi ośrodków pozornie jednorodnych.** Dotychczasowe nasze rozważania miały charakter wyłącznie teoretyczny; obecnie zaś zajmiemy się pytaniem, czy obecność owych fluktuacyj gęstości, których wielkość obliczyliśmy, nie objawia się może bezpośrednio w jakichś zjawiskach dostępnych kontroli doświadczalnej Pod tym względem wskazałem w drugiej z cytowanych prac zjawisko Tyndalla czyli „opalescencyi", które występuje bardzo wybitnie w gazach, gdy znajdują się niedaleko punktu krytycznego, a podobnie też w podwójnych mieszaninach cieczy, w pobliżu t. zw. krytycznego punktu rozpuszczalności. Jeżeli np. rurkę Natterera, ogrzaną

powyżej temperatury krytycznej, powoli ochładzamy, przepuszczając przez nią równocześnie snop intensywnego światła, zawartość zaczyna wysyłać wyraźne niebieskawe światło opalescencyi, w obrębie 1 do 2 stopni powyżej temperatury krytycznej, a natężenie tegoż światła wzrasta aż do chwili, kiedy menisk się okazuje i ciecz się oddziela od gazu. Także w fazie ciekłej jeszcze przez jakiś czas trwa to zjawisko, ale zanika przy dalszem stygnięciu.

W myśl poglądów Rayleigha[1], który teoryi zjawiska Tyndalla poświęcił szereg klasycznych w historyi nauki prac, występowanie tego zjawiska dowodzi, że ośrodek jest pod względem optycznym niejednorodny, a mianowicie, że rozmiary ziarn optycznie różnorodnych, które powodują dyfrakcyę światła, są małe w porównaniu z długością fal świetlnych. Jeżeli bowiem promień światła, o długości fali λ, przechodzi przez ośrodek, zawierający w jednostce objętości n cząstek, każdą o objętości T i spółczynniku załamania, większym o $\Delta\mu$ od spółczynnika czystego ośrodka μ, — wówczas natężenie promienia pierwotnego maleje według zwykłego prawa absorbcyi:

$$I = I_0 e^{-hx}, \tag{15}$$

przy czem spółczynnik absorbcyi, albo raczej ekstynkcyi, h określa się wzorem:

$$h = \frac{32}{3} \frac{\pi^3 n T^2}{\lambda^4} \left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2. \tag{16}$$

Równocześnie odpowiednia ilość energii uchodzi w kierunkach bocznych jako owo (liniowo spolaryzowane) światło rozprószone, które określamy właśnie nazwą opalescencyi.

Autorowie, którzy badali opalescencyę krytyczną[2], nie mogli sobie wytłómaczyć, skąd pochodzi owa niejednorodność fazy ciekłej i gazowej—zupełnie zagadkowa z punktu widzenia Termodynamiki — i wymyślali w tym celu bardzo sztuczne hypotezy. Według teoryi kinetycznej zaś tłómaczy się cała sprawa w bardzo prosty sposób, jako optyczny skutek owych nierównomierności gęstości ośrodka; chodzi tylko o ocenę ilościową tego czynnika, co osiągnąć można przez odpowiednie dostosowanie obliczenia Rayleigha.

[1]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **41**, p. 107, 274, 447, 1891; **12**, p. 81, 1881; **47**, p. 375, 1899; Pr. Roy. Soc. **84**, p. 25, 1910; **90**, p. 219, 1914.

[2]) M. Altschul, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, p. 578, 1893; K. v. Wesendonck, Naturw. Rdschau **9**, p. 210, 1894; **22**, p. 145, 1907; M. Travers, u. F. Usher, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, p. 365, 1906; S. Young, Pr. Roy. Soc. **78**, p. 262, 1906; F. B. Young, Phil. Mag. **20**, p. 793, 1910; F. Donnan, Chem. News 20, p. 139, 1904; Rep. Brit. Ass 1904, p. 504.

Donnan oświadczył mi listownie w r. 1913, że przyłącza się do mojej teoryi.

Wymaga ono wprawdzie na ogół znajomości liczby i objętości cząstek rozpraszających światło, ale w naszym przypadku, sprawa upraszcza się przez uwagę, że z części gęstszych i rzadszych składa się cała objętość, więc $nT=1$; a z drugiej strony znane równanie Lorenz-Lorentza, określające związek spółczynnika załamania ze zmianą gęstości:

$$\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\frac{1}{\rho}=\text{const.} \tag{17}$$

daje wartość wyrażenia:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu}=\frac{(\mu^2-1)(\mu^2+2)}{6\mu^2}\delta\,.$$

W równaniu (16) znikają zatem nie dające się z osobna określić wyrazy n, T i wynika wreszcie przy podstawieniu wzoru na fluktuacyę δ (10):

$$h=\frac{8\pi^3}{27}\frac{[(\mu^2-1)(\mu^2+2)]^2}{\mu^4\lambda^4}\frac{H\theta}{N}\cdot\frac{\left(-\frac{\partial v}{\partial p}\right)}{v}\,. \tag{18}$$

Ścisłość wzoru powyższego[1]) wydaje się na pierwszy rzut oka wątpliwą, zwłaszcza że obliczenie Rayleigha odnosi się do cząstek jednorodnych, zawieszonych w innym ośrodku jednorodnym, i z góry niewiadomo, o ile ono ważnem pozostaje w naszym przypadku, gdzie chodzi o zmienność ciągłą. Wątpliwości te jednak zostały rozproszone przez pracę Einsteina[2]), w której optyczna strona problematu doznała pewnego pogłębienia. Szczegółowe obliczenie rozproszonych fal elektromagnetycznych, oparte o równania Maxwella, wzór Lorentza (17) oraz o rozważania ogólnych fluktuacyj (Rozdział IV), dały wynik ten sam (18), jaki wypływa z powyższego uproszczonego rozumowania.

Wzór ten oczywiście, tak samo jak wzór (10), nie daje się stosować do bezpośredniego otoczenia punktu krytycznego, gdyż tam uwzględnić trzeba wpływ wyższych potęg zgęszczenia δ, a z drugiej strony założenie rachunku Rayleigha, że „ziarna“ są małe w porównaniu z długością fal świetlnych, nie będzie dokładnie ważne. W każdym razie to jest rzeczą pewną, że ziarnistość optyczna w punkcie krytycznym osiąga wartość maksymalną, choć

[1]) Uważając wywód ów za grube przybliżenie, nie wypisałem w pracy mojej z r. 1908 (cyt. § 5) końcowego wzoru (18), tylko podałem metodę rachunku oraz, jako ilustracyę, wartość liczby h, odnoszącą się do powietrza (co prawda wskutek błędu rachunkowego o połowę za małą). Wywód powyższy został „in extenso“ podany przez Keesoma w pracy poniżej cytowanej.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, p 1275. 1910.

ścisłego obliczenia spółczynnika ekstynkcyi h dla tego przypadku jeszcze nie wykonano.[1]

§ 9. **Kontrola doświadczalna kinetycznej teoryi opalescencyi.** Teorya powyższa znalazła też pewne poparcie ilościowe w pomiarach, wykonanych przez Keesoma i Kamerlingh Onnesa[2] nad etylenem w temperaturach od 0·06° do 2·41° ponad punktem krytycznym. Autorowie ci stwierdzili przybliżoną zgodność wzoru (18) z doświadczeniem co do zależności spółczynnika h od temperatury jak i też co do bezwzględnej jego wielkości, przy czem jako podstawa rachunku służył im empiryczny wzór Verschaffelta, ważny dla otoczenia punktu krytycznego:

$$v \frac{\partial p}{\partial v} = -10 \frac{p_0}{\theta_0} (\theta - \theta_k). \tag{19}$$

Dalsze i ściślejsze pomiary byłyby bardzo pożądane; nastręczają one jednak znaczne trudności, gdyż owe zjawiska są nadzwyczajnie czułym wskaźnikiem nie tylko temperatury ale też objętości krytycznej. Trzeba zatem obie te wielkości wyznaczać z niezmierną starannością, co dla drugiej jeszcze większe przedstawia trudności niż dla pierwszej. Systematyczne badania wielkości h, w zależności od obu owych czynników, byłyby niewątpliwie najdokładniejszym sposobem wyznaczania punktu krytycznego[3].

Nieprzychylne stanowisko zajmuje wobec powyższej teoryi Hein[4], powołując się zwłaszcza na pewne doświadczenia, które rzekomo dowodzą możliwości przejścia substancyi przez stan krytyczny bez występowania opalescencyi. Nie wchodząc w szczegółowe rozstrząsanie tej pracy, zauważymy tylko, że autor ten walczy wogóle przeciwko teoryi „ciągłości przejścia“ ze stanu ciekłego do gazowego, przyjętej powszechnie od czasów Andrewsa i Van der Waalsa, i jest zwolennikiem teoryi — bardzo zresztą niejasnej — Traubego, o istnieniu dwóch zasadniczo różnych rodzajów cząsteczek „liquidonów“ i „gazonów“. Podkładem doświadczalnym dla tej teoryi są doświadczenia, wykazujące pewnego rodzaju „opóźnienie“ zmian stanu, które

[1]) Ponieważ „ziarna“, o rozmiarach większych niż długość fal świetlnych, jeszcze pokaźne wykazują różnice gęstości (porówn. § 7), zatem obok opalescencyi właściwej musi wystąpić białe zmętnienie ośrodka, co też istotnie się obserwuje w samej chwili tworzenia się menisku ciekłego.

[2]) W. Keesom i Kamerlingh Onnes, Comm. Leyden Phys. Labor., N° 104, p. 15, 1908; W. Keesom, Ann. d. Phys., **35**, p. 591, 1911.

[3]) M. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1911, p. 493, Phil. Mag. **23**, p. 165, 1912; Z. Klemensiewicz, Stähler's Handb. d. Arbeitsmethoden d. anorgan. Chemie, Bd. III, p. 199, 217.

[4]) P. Hein, Zeitschr. f. phys. Chem., **86**, p. 385, 1914.

zresztą znika natychmiast przy zakłóceniu substancyi. Wydaje się rzeczą bardzo możliwą, że zjawiska te polegają tylko na opóźnieniu wyrównania temperatury oraz na niedostatecznej czystości substancyi[1]. Jeżeliby się jednak obserwacye owe miały sprawdzić, niezależnie od tych powodów, nie mogłoby to stanowić zarzutu przeciwko mojej teoryi opalescencyi krytycznej, gdyż z góry zrozumiałą jest rzeczą, że stosuje się ona tylko do stanu równowagi termodynamicznej, a zatem do substancyi „rozmieszanej".

Zjawiska opalescencyi zupełnie analogiczne, jak w gazach, znajdujących się w stanie krytycznym, występują również, jak już wspominaliśmy, w t. zw. krytycznym punkcie rozpuszczalności mieszanin podwójnych. Także do nich obliczenia analogiczne do § 8 dają się łatwo dostosować, i wzór końcowy jest niemal identyczny z wzorem (18). Ilościowe pomiary spółczynnika ekstynkcyi h zostały na tem polu wykonane przez Friedländera[2] i przy pomocy tychże Wo. Ostwald wykonał z pomyślnym skutkiem kontrolę wzoru teoretycznego, stwierdzając tę samą zależność od temperatury (odwrotną proporcyonalność do $\theta - \theta_k$), jaką znaleźli dla gazów Keesom i Kamerlingh Onnes.

§ 10. **Błękit nieba.** Z temi zjawiskami łączy się bardzo ciekawy problemat: kwestya niebieskiej barwy nieba. Wiadomo, że Lord Rayleigh tłómaczył ją właśnie na podstawie wzoru (16), jako skutek opalescencyi, spowodowanej przez drobiny powietrza; uważał zatem powietrze za „mętny ośrodek", składający się z próżni i zawieszonych w niej drobin gazowych. Trudność, polegającą na tem, że niewiadomo, jaką tym drobinom należy przypisać objętość T i jaką wielkość $\Delta\mu$, ominął Rayleigh, wyprowadzając ze swojej teoryi wynik ogólny, że ośrodek mętny jako całość musi posiadać pozorny spółczynnik załamania, wynoszący: $(\mu + nT\Delta\mu)$. Przyjmując w powyższym przypadku, że to właśnie jest normalny spółczynnik załamania powietrza, który oznaczyć możemy znakiem μ_0, nadajemy zapomocą wzoru

$$\mu_0 = 1 + nT\Delta\mu,$$

równaniu (16) ostateczną formę:

$$h = \frac{32}{3}\frac{\pi^3}{n\lambda^4}(\mu_0 - 1)^2, \tag{20}$$

Występują tu już tylko same wielkości przystępne kontroli liczbowej i — o ile można wnioskować z dotychczasowych pomiarów — zdaje się, że

[1]) Te same czynniki prawdopodobnie tłómaczą pewne obserwacye W. Łepkowskiego, Zeitschr. f. phys. Chem. **75**. p 608, 1910.

[2]) I. Friedländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, p. 385, 1901. Wo. Ostwald Ann. d. Phys. **36**, p. 848, 1911.

rząd wielkości h, wynikający z tego obliczenia, istotnie daje się pogodzić ze stopniem obserwowanej w korzystnych warunkach przezroczystości atmosfery, oraz z barwą i stanem polaryzacyi światła, pochodzącego z „nieba“.

Tłómaczenie błękitu nieba w myśl teoryi Rayleigha na pozór nie ma żadnego związku z naszym tematem, tymczasem pokazuje się fakt nadzwyczajnie ciekawy, że także wzór (18) daje tę samą formułę (20), jeżeli zastosujemy go do gazu idealnego. Początkowo sądziłem, że istnieją zatem dwa niezależne powody opalescencyi gazów w stanie normalnym: rozproszenie światła, spowodowane przez drobiny same (według Rayleigha), oraz rozproszenie, wywołane nierównomiernością rozkładu gęstości gazu. Dzisiaj natomiast przechylam się raczej do przekonania, że tak nie jest, i że obydwa czynniki są w rzeczy samej identyczne.[1]

Analizując bowiem obliczenie Rayleigha, spostrzegamy, że otrzymuje on natężenie światła ugiętego, pochodzącego od n drobin, dodając po prostu wartości natężenia światła, wzbudzonego przez każdą z nich, z osobna wziętą — bez względu na możliwe interferencye—a to oczywiście może być usprawiedliwione jedynie w takim razie, jeżeli źródła drgań wtórnych są zupełnie przypadkowo, nieregularnie rozmieszczone. W takim zaś razie układ musi właśnie zadość czynić prawidłom wyłożonym w § 1—3. Gdyby, przeciwnie, istniały między drobinami bardzo silne siły odpychające, zniklyby fluktuacye gęstości, drobiny musiałyby się ułożyć w regularną siatkę przestrzenną — a równocześnie rachunek Rayleigha straciłby wówczas wszelką podstawę.

Teoryę błękitu nieba Rayleigha możnaby zatem uważać za specyalny przypadek naszej teoryi opalescencyi, w zastosowaniu do gazu idealnego; obliczenie metodą Einsteina uwydatnia właśnie owe niezbędne założenia co do prawdopodobieństwa układu drobin, które także w rachunku Rayleigha są potrzebne, choć tam nie występują tak wyraźnie. Metoda matematyczna Einsteina nie może nas jednak jeszcze zupełnie zadowolić, gdyż opiera się na pół empirycznym, pół teoretycznym wzorze Lorentza oraz na Maxwella równaniach elektromagnetycznych, podczas gdy z dzisiejszego punktu widzenia mechanizm wszelkich zjawisk promieniowania polega na ruchach elektronów i ścisła teorya właściwie na rozważaniu tychże powinna być oparta. Te same zarzuty także podnieść można zresztą przeciwko metodzie rachunkowej Rayleigha, która również posługuje się makroskopijnemi pojęciami stałej dielektryczności i t. p., podczas gdy pełne zrozumienie owych zjawisk wymaga zastąpienia tych pojęć przez składowe zjawiska elektronowe.

Wielki postęp w tym właśnie kierunku stanowią prace Wł. Natansona[2], w których autor ten wydoskonala teoryę Rayleigha, rozważając wła-

[1]) Skrystalizowanie tego poglądu zawdzięczam rozmowie prywatnej z Einsteinem.
[2]) Wł. Natanson, Bull. Acad. Crac., 1910, p. 915; 1914, p. 1, 335.

ściwy mechanizm powstawania fal wtórnych opalescencyi wskutek drgań elektronowych, wzbudzanych przez światło wpadające. Pokazały one, że do wywodu wzoru (20) wystarczy przyjęcie pewnych założeń, których uzasadnienie swoją drogą dane być może tylko przez rozważania z zakresu prawdopodobieństwa.

Dotychczas zatem przeciwieństwo dwóch kategoryj teoryi błękitu nieba, tu omówionych, nie zostało jeszcze całkowicie wyjaśnione. Przypuszczam jednak, że są to nie tyle przeciwieństwa treści, ile raczej metody i że w ostatecznej, wydoskonalonej teoryi znaleść muszą miejsce myśli przewodnie obydwóch sposobów — szczegółowe rozstrząsanie mechanizmu elektronowego i statystyczne rozważania prawdopodobieństwa pewnego jego układu. Pokaże się może, że wszystkie wymienione powyżej wywody dążą różnemi, mniej lub więcej ścisłemi drogami rozumowania, do tego samego wyniku ostatecznego i że przy konsekwentnem przeprowadzeniu całej analizy pozostanie dla gazu idealnego ważny ów wzór (20), który na razie jeszcze posiada pewną drobną domieszkę hypotetyczności.

Bardzo pożądana byłaby oczywiście ścisła kontrola doświadczalna powyższych rozważań, dotyczących błękitu nieba. Niestety jest ona bardzo utrudniona ubocznemi zjawiskami, spowodowanemi wilgocią atmosfery, pyłkami w niej się unoszącymi i t. d. i mało jest nadziei, żeby pomiarami nad optycznemi właściwościami atmosfery ziemskiej można stanowczo rozstrzygnąć kwestyę ścisłości wzoru (20). Można jednak obliczyć z tego wzoru, że istnienie opalescencyi musiałoby się dać stwierdzić w gazach przy odpowiednich warunkach bezpośrednim sposobem laboratoryjnym, nietylko gdy gaz znajduje się w pobliżu stanu krytycznego, ale nawet już przy zwykłem ciśnieniu. Rozpocząłem badania doświadczalne nad tym przedmiotem, który mi zwłaszcza także z tego względu wydaje się ciekawym, że istniałaby tu możliwość skontrolowania wzoru (20) dla gazów o wyraźnych prążkach absorpcyjnych i zbadania, czy istotnie opalescencya wzrasta w blizkości tych prążków, w miarę zmian spółczynnika n — co łączy się z badaniami Wooda[1)] nad rzekomą resonancyą optyczną par i gazów.

§ 11. **Opalescencya roztworów koloidalnych.** Oprócz dwóch rodzajów opalescencyi krytycznej (§ 9) istnieje jeszcze trzeci przypadek, w którym obserwujemy wybitne występowanie zjawiska Tyndalla, a mianowicie w roz-

---

[1)] Wł. Natanson, Bull. Acad. Crac., 1910, p. 915; 1914, p. 1.

[2)] R. W. Wood ogłosił szereg prac w Phys. Zeitschr. i t. d. Treściwe przedstawienie znaleść można w dziele „Researches in Physical Optics" New York, Columbia University Press 1913. Najnowszy przyczynek stanowi praca: R. W. Wood et L. Dunoyer, Radium **11** p. 119, 1914.

tworach koloidalnych, tak że nawet uważamy je za jedno z głównych kryteryów, służących do rozpoznawania tych roztworów.

Tłómaczy się to bardzo łatwo na mocy wzoru (16), który ważnym pozostanie dla roztworu koloidalnego, jeżeli ten jest tak rozrzedzony, że cząstki jego rozdzielają się zupełnie przypadkowo, czyli że dla ciśnienia osmotycznego przez nie wywieranego przyjąć można prawo Van t'Hoffa (porówn. § 13, 36)[1]. Ponieważ nT oznacza całkowitą objętość cząstek zawiesiny, widzimy, że opalescencya roztworów o danej zawartości będzie tem silniejsza, im większa jest objętość pojedynczych cząstek T, t. j. im dalej od właściwych roztworów przechodzimy do emulsyi i zawiesin.

Pomiary spółczynnika h dałyby nam zatem środek do wyznaczenia wielkości T; byłaby to zatem — o ile mi wiadomo — nowa, optyczna metoda wyznaczenia ciężaru drobinowego cząsteczek roztworów koloidalnych.

§ 12. Wykazanie fluktuacyj gęstości w emulsyach. Jeżeli z właściwych, „amikroskopowych" roztworów koloidalnych przejdziemy do zawiesin cząstek, dostrzegalnych ultramikroskopem lub mikroskopem, otwierają się nowe możliwości doświadczalnego skontrolowania i zużytkowania wzorów (2) i (10), gdyż wówczas można bezpośrednio zliczyć cząstki, zawarte w jednakowych objętościach — albo lepiej: można obserwować wciąż tę samą przestrzeń i powtarzać wyznaczania liczby cząstek, w niej zawartych, w regularnych przedziałach czasu. Tym sposobem odchylenia od liczby przeciętnej ν dają się empirycznie określić.

Wykonaniem takich pomiarów zajął się pierwszy Svedberg, posługując się przy tem bardzo prostą metodą eksperymentalną: obserwował koloidalne zawiesiny złota lub innych substancyj (rtęci, selenu, gumiguty, tłuszczów) za pomocą ultramikroskopu, którego pole widzenia tak było zwężone (przez wstawienie odpowiedniej zasłony), że widoczną w nim była tylko mała, odrazu wyznaczyć się dająca liczba cząstek. Oświetlając preparat tylko chwilowemi błyskami światła (39 razy na minutę), otrzymał np. w jednym przypadku szereg 517 liczbowych wyznaczeń, którego początek poniżej podajemy:

$$n = 12000200132412310211113112511102331\ldots..$$

Średnia liczba ν, wynikająca z całego szeregu jest $\nu = 1{\cdot}55$. Widzimy zatem, że liczba cząstek, obecnych w danej przestrzeni, nie jest niezmiennie

[1]) Nasuwa się zagadnienie, czy i o ile rzekome odchylenia od prawa Van t'Hoffa u gęstych emulsyj odzwierciedlają się w zjawisku opalescencyi.

[2]) Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, p. 547, 1910; Koll. Zeitschr. **9**, p. 219, 1911; Th. Svedberg u. K. Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, p. 145, 1911. Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912, p. 148.

określona, nie wynosi 1 lub 2, jakby musiało być w razie równomiernego rozdziału, lecz waha się bardzo znacznie, między granicami 0—5 (a w całym szeregu dochodzi kilkakrotnie do 7). Czy układ cząstek zaś jest zupełnie przypadkowy, to skontrolujemy, obliczając empiryczne wartości średniego lub przeciętnego odchylenia.

Otrzymuje się:

$$\overline{\delta^2} = 0{\cdot}637,$$

podczas gdy z wzorów teoretycznych (5) i (6) wynikałoby $\overline{\delta^2} = 0{\cdot}645$. Zgodność jest zatem zupełnie zadawalająca.

Podobne pomiary wykonał też Ilijn[1], używając jednorodnych rozrzedzonych emulsyi gumiguty i otrzymał również wyniki, potwierdzające zupełnie owe wzory. Jako przykład podajemy zestawienie stu pomiarów, odnoszących się do pewnego przypadku, kiedy przeciętna liczba cząstek znajdujących się w polu widzenia była 1·50. W drugiej kolumnie podajemy, jak często zauważono pojawienie się n cząstek, a w trzeciej kolumnie odnośne wartości, obliczone na mocy wzoru (5).

n	P obs	P obl.
0	22	22
1	33	34
2	26	25
3	13	13
4	4	5
5	2	1

$|\delta|$ obl. $= 0{\cdot}66$ $\quad$ $\overline{|\delta|}$ obl. $= 0{\cdot}67$

δ^2 obs. $= 0{\cdot}64$ $\quad$ $\overline{\delta^2}$ obs $= 0{\cdot}67$

Zgodność liczb drugiej i trzeciej kolumny, a tak samo wartości przeciętnego odchylenia, jest wprost zadziwiająca, lepsza nawet, niż można się było spodziewać, uwzględniając stosunkowo małą liczbę obserwacyj.

Dowodzi to wszystko, że w tego rodzaju zawiesinach koloidalnych i emulsyach cząstki istotnie się zachowują jak drobiny gazu idealnego, t. j. że nie podlegają żadnym siłom międzydrobinowym.

§ 13. **Możliwość odstępstw od prawa Van t'Hoffa.** Tym ciekawszy jest wobec tego wynik dalszych badań Svedberga i jego spółpracowników, które wykazały istnienie systematycznych odstępstw od owych praw dla roztworów koloidalnych o większej koncentracyi. Ponieważ kwadrat średniego odchylenia $\overline{\delta^2}$ jest według wzoru (12) związany ze spółczynnikiem ściśliwości

[1]) B. Ilijn, Żurn. russ. chim. fiz. Obszcz. **43**, p. 134, 1912; Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, p. 592, 1913.

substancyi, więc stosunek tej wielkości, doświadczalnie wyznaczonej, do teoretycznie obliczonej, będzie odpowiadał stosunkowi ściśliwości rzeczywistej β do ściśliwości β_0, obliczonej dla gazu idealnego:[1]

$$\frac{\overline{\delta^2}\text{ dos.}}{\overline{\delta^2}\text{ obl.}} = \frac{\beta}{\beta_0}.$$

Odstępstwa od prawa Van t'Hoffa dla ciśnienia osmotycznego, wywieranego przez cząstki roztworu koloidalnego, muszą się zatem ujawnić w tem, że stosunek ten wypadnie większy lub mniejszy od jedności. Przy użyciu roztworów rozrzedzonych stosunek był prawie dokładnie równy jedności, natomiast zmniejszał się znacznie w miarę wzrostu koncentracyi, przy wszystkich badanych roztworach; to znaczy, że ściśliwość była stosunkowo za mała, z czego wynikałoby, że cząstki muszą na siebie wywierać siły odpychające, wchodzące w grę przy zmniejszeniu ich odległości.

Tak otrzymano dla pewnej emulsyi gumiguty, której cząstki miały promień $a = 0{\cdot}95 . 10^{-4}$ mm., następujące wartości stosunku $\frac{\beta}{\beta_0}$ przy różnych koncentracyach ν [podanych w liczbach cząstek na 10^{-6} mm^3]:

$\nu =$	1·5	3·7	7·4	12·2	18·3	24·5	29·3	36·8	49·0	73·5
$\frac{\beta}{\beta_0} =$	0·921	·826	·776	·697	·675	·637	·605	·554	·525	·522.

Westgren zdołał nawet materyał zebrany przez siebie i Svedberga ująć w przybliżoną regułę empiryczną, według której stosunek $\frac{\beta}{\beta_0}$ jest mniejszy od jedności o wielkość proporcyonalną do koncentracyi roztworu, do kwadratu promienia i trzeciego pierwiastka z gęstości cząstek.

Co do natury owych sił odpychających, które się ujawniają w zmniejszeniu ściśliwości, nie posiadamy żadnej jeszcze wskazówki. Nie może być mowy o wpływie objętości cząstek, i sądzę, że odnośne rozważania Svedberga, dążące do wykazania analogii z równaniem Van der Waalsa, nie mają podstaw realnych, gdyż drobiny w owych roztworach zajmowały zawsze tylko część minimalną (rzędu 10^{-6}) całej objętości, zatem wyraz $\frac{b}{v}$ był znikomo mały. Możnaby myśleć o nabojach elektrycznych, lub może o siłach napięcia powierzchniowego, albo też o siłach hydrodynamicznych, spowodowanych

[1]) Svedberg używa do obliczenia wartości przeciętnych $|\delta|$, co na to samo wychodzi.

obecnością ciekłego ośrodka między poruszającemi się cząstkami — ale na razie są to kwestye dalsze, gdyż w ostatnich czasach wyniki, dotyczące owych odstępstw od prawa Van t'Hoffa, do pewnego stopnia zachwiane zostały przez inne badania, wykonane przez Westgrena oraz Constantina, które przemawiają za zupełną ścisłością owego prawa, w znacznie szerszym obrębie koncentracyi. Powrócimy do tego zagadnienia jeszcze w dalszym ciągu (§ 36); na razie zaznaczamy tylko, że ewentualne wątpliwości mogą dotyczyć w każdym razie tylko sposobu wykonania pomiarów, nie zaś użytej metody. Zasługuje ona przeciwnie na większe jeszcze zastosowanie, gdyż daje nam nadspodziewanie prosty sposób badania praw ciśnienia osmotycznego w roztworach koloidalnych i zawiesinach.

§ 14. **Wpływ fluktuacyi gęstości na fluktuacye promieniotwórczości.** Jeszcze o jednej spornej kwestyi wypada nam wspomnieć, która się łączy z naszym przedmiotem. Svedberg[1] usiłował dowieść istnienia fluktuacyi koncentracyi w roztworach właściwych, mianowicie używając roztworu substancyi promieniotwórczej i mierząc fluktuacye prądu jonizacyi przezeń wzbudzonego. Sądził, że w takim razie fluktuacye prądu elektrycznego muszą być większe (w stosunku $1:\sqrt{2}$) niż t. zw. fluktuacye Schweidlera (§ 43), występujące wskutek przypadkowości rozkładu promieniotwórczego przy użyciu stałej substancyi promieniotwórczej, gdyż przy użyciu roztworu kombinują się fluktuacye dwóch czynników niezależnych: koncentracyi roztworu i prędkości rozkładu promieniotwórczego. Dokładna analiza prawdopodobieństwa wykazuje jednak błąd w argumentacyi Svedberga i dowodzi, że nie powinna tu istnieć dostrzegalna różnica między substancyami stałemi a roztworami, jako czynnikami jonizującymi—przynajmniej jeżeli słuszne jest powszechnie dzisiaj przyjęte przypuszczenie, że rozkład atomu nie zależy od koncentracyi substancyi, ani od rozkładu innych atomów. Wobec tego wyniki doświadczalne Svedberga, które zdawały się potwierdzać jego rozważania teoretyczne, przedstawiają się zupełnie zagadkowo; na razie wyciąganie jakichbądź konkluzyj byłoby przedwczesne.

§ 15. **Czasowa zmienność fluktuacyi gęstości.** Badania doświadczalne, które omawialiśmy w § 12, dowodzą, że cząstki rozrzedzonych roztworów koloidalnych układają się zupełnie przypadkowo i nieregularnie, zupełnie jak drobiny gazu idealnego. Wykazują one zatem w sposób bardzo prosty i oczywisty ów charakterystyczny rys teoryi kinetycznej, który nazwaliśmy inde-

[1]) Th. Svedberg, Ark. f. Kemi, Svensk. Akad. **4**, № 22, 1911; Phys. Zeitschr. **14**, p. 22, 1913; M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **13**, p. 1074, 1912; E. v. Schweidler Phys. Zeitschr. **14**, p. 198, 1913; T. Ehrenfest, Phys. Zeitschr. **14**, p 675, 1913; Th. Svedberg, Phys. Zeitschr. **15**, p. 512, 1914.

terminizmem. Ale ponadto stwierdzają one jeszcze fakt o zasadniczem znaczeniu dla tejże teoryi: że układ cząstek ciągle się zmienia, gdyż poruszają się one bezustannie.

Pewnego rodzaju miarę tej zmienności mógłby stanowić przeciętny kwadrat różnicy dwóch po sobie następujących liczb; wielkość ta musi zależeć w dość zawiły sposób od kształtu przestrzeni, wypełnionej emulsyą, od przedziałów między kolejnemi wyznaczeniami liczb cząstek, a oprócz tego od właściwej ruchliwości tychże. Prawidła tych zjawisk do dziś dnia jeszcze nie są wyświetlone, ale tyle przewidzieć można, że wystąpi tu zasadnicza różnica, zależnie od wielkości przedziałów. W razie jeżeli są one bardzo długie, cząstki przybiorą za każdym razem układ, niezależny od poprzedniego, i zmienność przypadkowa tych liczb daje się stosunkowo łatwo wyznaczyć. Natomiast w razie dostatecznie krótkich przedziałów zmienność musi przedewszystkiem zależeć od ruchliwości owych cząstek i może służyć za pewną miarę tejże.

Tym sposobem badania te wiążą się swoją treścią ze zjawiskiem oddawna znanem pod nazwą ruchów Browna, do których w dalszym ciągu przechodzimy.

II. Ruchy Browna.

§ 16. **Zarys historyczny.** Dzieje wiadomości naszych o t. zw. ruchach Browna stanowią tak ciekawy rozdział w historyi Fizyki, że wypada im na tem miejscu poświęcić kilka słów. Dowodzą one bowiem, jak zjawisko, od dawien dawna znane i niezliczone razy obserwowane przez badaczy zajętych pracami mikroskopowemi, mogło pójść w niepamięć i doznawało pogardy ze strony nauki oficyalnej, zapoznawającej przez długie lata jego właściwą istotę. Pokazują też, jak puste i bezpłodne są usiłowania eksperymentatorów, nie kierujących się teoryą racyonalną, jak wreszcie zjawisko pogardzane od razu się wyjaśnia i nabiera pierwszorzędnego znaczenia, jako ważne ogniwo w dzisiejszym poglądzie atomistycznym, gdy tylko teorya właściwa dała klucz do jego zrozumienia i bliższego zbadania.[1]

Nazwa „ruchu drobinowego“ (Molekularbewegung) pochodzi od angielskiego botanika Browna, który w r. 1827 zauważył przy badaniach mikro-

[1] Bibliografię badań nad ruchem Browna, oraz dyskusyę różnych prac nad tym przedmiotem czytelnik znaleść może w rozprawie mojej: M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Krak. **46**, p. 257, 1906; Ann. d. Phys. **21**, p. 756, 1906; oraz w artykułach sprawozdawczych: St. Jahn, Jahrb. d. Radioakt. **6**, p. 229, 1909; Th. Svedberg, ibidem **10**, p. 467, 1913; wreszcie w książce: Dr. Haas-Lorentz, Die Brown'sche Bewegung, Braunschweig 1913. Badania Perrina i jego szkoły są dobrze przedstawione w artykułach: J. Perrin, Die Brown'sche Bewegung i t. d. Kolloid, chem. Beihefte 1, p. 221, 1910; Rapp. Congrès Solvay, Les preuves de la réalité moléculaire, Paris 1912.

skopowych, że drobne ziarnka skrobi, zawieszone w cieczy, wykonują nieregularne, trzęsące ruchy, przypominające ruchy roju komarów albo gromady mrówek, a przy bliższem badaniu przekonał się, że jest to zjawisko ogólne, wykazywane przez jakiebądź drobne cząstki substancyj organicznych lub też anorganicznych, jeżeli się znajdują w takich warunkach.

Zjawisko same, co prawda, już inni uczeni przed Brownem spostrzegli, jak Needham 1750, von Gleichen 1764, ale bliżej niem się nie zajęli. Z nazwą ową Brown łączył zresztą myśl nieco odmienną od naszego dzisiejszego poglądu, gdyż przez molekuły — pojęcie wówczas jeszcze nie tak wyraźnie skrystalizowane jak dzisiaj — rozumiał właśnie owe drobne, poruszające się cząstki; więc nazwa oznaczała tylko fakt zauważony, bez jakiejkolwiek myśli jego wytłómaczenia.

W późniejszych czasach natomiast pojawiło się więcej pomysłów wytłómaczenia, niż istotnych przyczynków do znajomości zjawiska samego. Powodem jego powstawania miały być: wewnętrzna cyrkulacya wśród cieczy (S. Exner), prądy konwekcyjne wywołane przez promienie cieplne, pochłonięte przez cząstki (Regnault), zjawiska radyometryczne (Kolaček, Quincke), różnice napięcia włoskowatego wskutek zanieczyszczeń (Maltézos, Mensbrugghe), nierówności napięcia włoskowatego wskutek ogrzania (Quincke), siły elektryczne (Jevons, Rühlmann), specyficzne siły odpychające (Meade Bache) i t. d. Niektórzy wreszcie autorowie upatrywali w tem zjawisku objaw wewnętrznych ruchów drobinowych, wśród cieczy panujących (Wiener, Cantoni, Thirion, Carbonelle, Gouy), nie potrafili jednak na ogół podać argumentów decydujących na korzyść tej interpretacyi. Z pomiędzy tych ostatnich najtrafniejszemi z dzisiejszego punktu widzenia wydają się nam rozważania Gouy'a; autor ten istotnie zdołał swemi doświadczeniami do pewnego stopnia wykazać niezależność owego zjawiska od takich zewnętrznych okoliczności, jak natężenie oświetlenia, wstrząśnienia, parowanie cieczy i t. d., co w związku z jego powszechnością wyklucza z góry przeważną część innych, wymienionych poprzednio, hypotez.

Pozostawało jednak nietknięte właściwe jądro tej kwestyi: t. j. czy zjawisko obserwowane odpowiada ilościowo wymogom teoryi atomistyczno-kinetycznej. Pod tym względem zdawała się istnieć sprzeczność zasadnicza. Prędkości cząstek, podane np. przez F. Exnera, wynosiły mniej więcej 0·0003 cm./sek. (dla cząstek gumiguty o średnicy 0·001 mm. w wodzie). Tymczasem przyjmując, zgodnie z teoryą kinetyczną, że średnia energia drobin cieczy musi się równać energii kinetycznej owych cząstek, otrzymałoby się prędkość teoretyczną rzędu 0·4 cm./sek., więc przeszło tysiąc razy większą.

Sprzeczności między spostrzeżeniami różnych autorów oraz różnorodność i chwiejność teoretycznych tłómaczeń zapewne były powodem, że wogóle zjawisko to ignorowano, tak że w żadnem z obszernych dzieł i podręczników

Fizyki (z jedynym wyjątkiem Lehmanna „Molekularphysik") aż do ostatnich lat ani wzmianki o niem nie znajdujemy. Jak obcą zaś ogółowi uczonych była myśl o jego molekularno-kinetycznej istocie, tego dowodzi charakterystyczny fakt, że wówczas gdy w ostatniem dziesięcioleciu ubiegłego wieku szkoła energetyków i fenomenalistów (Mach, Ostwald, Zermelo i t. d.) okrzyczała poglądy atomistyczno-kinetyczne, jako naiwne, nie naukowe wierzenia, nie znalazł się nikt, nawet po stronie zwolenników owych poglądów, ktoby wskazał był na ruchy Browna, jako na oczywisty dowód termicznych ruchów drobinowych.

Gdy zaś w latach 1905 i 1906 pojawiły się prace teoretyczne Einsteina oraz autora niniejszego referatu, które obie, przy użyciu metod rozumowania całkiem odmiennych, prowadziły jednak do wyników zgodnych co do właściwej istoty ruchów Browna, eksperymentatorowie zajęli się tym przedmiotem na nowo, stosując jedyną właściwą w tym przypadku metodę badania, polegającą na sporządzeniu statystyki przesunięć, osiągniętych przez cząstki w pewnych czasach. Zrozumiano, że owe liczby, które Exner uważał za miarę prędkości cząstek, nie odpowiadają bynajmniej prędkości ruchu rzeczywistego, tylko są to wypadkowe przesunięcia, wynikające z geometrycznego składania wielkiej liczby drobnych wychyleń, posiadających wszystkie możliwe oryentacye w przestrzeni. Znikła zatem też sprzeczność wyżej zaznaczona, gdyż oczywiście przesunięcie, osiągnięte w jednostce czasu, musi być wielkością znacznie niższego rzędu, niż rzeczywista prędkość ruchu, odbywającego się po niezmiernie zawiłym, zygzakowatym torze.

Co do owych prac teoretycznych zaznaczyć wypada pewną różnicę punktu wyjścia. Rozważania Einsteina mają charakter więcej abstrakcyjny, gdyż wypłynęły z ogólnych jego badań w zakresie Mechaniki statystycznej; on też pierwszy podał wzór teoretyczny, określający przesunięcia cząstek zawieszonych w cieczy; ale na razie pozostawił on kwestyę otwartą, czy przewidziane teoretycznie zjawisko odpowiada temu, co znane było jako ruch Browna. Autor niniejszej pracy[2] zaś przekonany był o molekularno-kinetycznej istocie ruchu Browna od roku 1900, kiedy się dowiedział z pracy Exnera o jego istnieniu, i od tego czasu usiłował stopniowo rozwijać jego teoryę, rozważając zrazu prawdopodobny układ cząstek, następnie zjawiska ruchu, wynikające z kombinacyi dróg swobodnych, wreszcie sam mechanizm ruchów cząstek, spowodowanych przez uderzenia drobin otaczających. W wy-

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, p. 549, 1905; **19**, p. 371, 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, p. 41, 1907; **14**, p. 235, 1908.

[2]) M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Krak. **46**, p. 257, 1906; **47**, p. 179, 1908; Ann. d. Phys. **21**, p. 756, 1906; **25**, p. 205, 1908; Bull. Acad. Crac. 1913, p. 418.

nikach spotkał się z Einsteinem, odrębną drogą postępującym. Autor też pierwszy na to zwrócił uwagę, że zjawiska analogiczne, ale kierowane nieco odmiennemi prawami ilościowemi, muszą występować w gazach. Przedmiotem tym zajmiemy się jeszcze w § 30.

W rzędzie eksperymentatorów, którzy podjęli owe badania, należy wymienić przedewszystkiem Svedberga i Perrina, wraz z ich współpracownikami. Zwłaszcza temu ostatniemu uczonemu udało się sprawdzić z wielką dokładnością wzory teoretyczne, odnoszące się do ruchów Browna, jako też do rozkładu cząstek w polu grawitacyjnem (§ 33—35), tak że pomiary takie mogą na odwrót posłużyć do obliczenia liczby Avogadra, tej fundamentalnej stałej w teoryi kinetycznej.

Kończąc ten przegląd historyczny, wypada może jeszcze zwrócić uwagę na jedną z nowszych prac teoretycznych, t. j. dysertacyę doktorską pani De Haas-Lorentz,[1] zawierającą dobre streszczenie wszystkich innych badań teoretycznych na tem polu, wraz z pewnemi własnymi przyczynkami autorki, które stanowią wcale interesujące uzupełnienia dotychczasowej teoryi.

§ 17. **Przybliżone bezpośrednie obliczenie przesunięć w ośrodku ciekłym.** Zasadnicza myśl, na której spoczywa teorya ruchów Browna, jest przyjęcie, że cząstki zawiesiny (o pewnej temperaturze) zachowują się do pewnego stopnia analogicznie jak drobiny, a mianowicie, że średnia energia kinetyczna ruchu postępowego, wykonanego przez środek masy takiej cząstki, równa się średniej energii ruchu postępowego, jaką posiada drobina gazowa przy tejże temperaturze. Oznaczając masę cząstki przez M, masę drobiny przez m, prędkość cząstki przez C, prędkość drobiny przez c, mamy:

$$MC^2 = mc^2 = \frac{3H\theta}{N} \tag{21}$$

Przyjęcie to odpowiada podstawowemu założeniu teoryi kinetycznej gazów i jest bezpośrednią konsekwencyą Maxwella zasady ekwipartycyi energii. Analogia drobin gazowych i cząstek emulsyi została zresztą także empirycznie stwierdzona w zjawiskach, omawianych w ustępach § 12, 34.

W myśl tego, co poprzednio już powiedziano, nie chodzi jednak przy pomiarach doświadczalnych o prędkość C, tylko o przesunięcie, osiągnięte po upływie danego czasu, które jest sumą geometryczną wielkiej liczby drobnych przesunięć, dokonanych z prędkością średnią C we wszystkich możliwych kierunkach. Do ilościowej oceny tego przesunięcia można dojść różnemi metodami argumentacyi.

[1]) G. L. Dr. Haas-Lorentz, Die Brown'sche Bewegung u. einige verwandte Erscheinungen, Braunschweig 1913.

Najbezpośredniejszy, choć rachunkowo mniej ścisły od innych sposób jest następujący:

Według znanych praw Mechaniki ruch ciała M, rzuconego w ciecz lepką z prędkością początkową C_0, musiałby się opóźniać według prawa wykładniczego:

$$\frac{dx}{dt} = C_0 e^{-\frac{W}{M}t}, \tag{22}$$

przyczem W oznacza spółczynnik oporu dla owego ciała, wynoszący np. dla kuli według prawa Stokesa

$$W = 6\pi\mu a \tag{23}$$

Opór pochodzi oczywiście od uderzeń drobin otaczającego ośrodka, które przeważnie będą przeciwdziałały chwilowemu ruchowi ciała. Impulsy uderzeń nie będą jednak rozmieszczone zupełnie równomiernie, lecz muszą powstać pewne przypadkowe nadwyżki, posiadające składowe, prostopadłe do początkowego kierunku X, i te składowe impulsy muszą cząstce z czasem nadać odpowiednie prędkości składowe w kierunkach Y, Z. Ponieważ zaś według (21) przeciętna energia kinetyczna ma zachować wartość niezmienną, widzimy, że dla cząstki poruszającej się z „drobinową“ prędkością, hamowanie ruchu w kierunku X i równoczesne nabywanie składowych prędkości prostopadłych są zjawiskami ze sobą sprzężonemi, wypadkowa prędkość pozostaje niezmieniona, tylko tor się zakrzywia.

Jako miarę czasu, podczas którego ruch zachowuje pierwotny kierunek, można uważać czas relaksacyi $\tau = \frac{M}{W}$; po upływie tego czasu cząstka porusza się w kierunku zupełnie zmienionym, pod kątem zależnym od przypadku. Można zatem ruch cząstki porównać z ruchami drobiny gazowej, dla której przeciętna długość „drogi swobodnej“ (t. j. drogi między kolejnemi spotkaniami) wynosi:

$$\lambda = C\tau$$

i która przy każdem spotkaniu zmienia kierunek ruchu całkiem przypadkowo. Tym sposobem zagadnienie nasze zredukowaliśmy do obliczenia średniego przesunięcia z pozycyi pierwotnej, osiągniętego przez drobinę gazową po przebyciu większej liczby „dróg swobodnych“ λ we wszystkich możliwych kierunkach.

Otóż łatwo możnaby obliczyć przeciętny kwadrat odległości, osiągniętej po n-krotnem spotkaniu, przyjmując każdorazowe drogi s jednakowo długie. Jeżeli kąt zawarty między kierunkami promienia wodzącego r_{n-1} i drogą s oznaczymy przez φ, mamy:

$$r^2_n = r^2_{n-1} + s^2 - 2r_{n-1}s\cos\varphi,$$

a ponieważ wszystkie kąty nachylenia φ są jednakowo prawdopodobne, jeżeli kierunki dróg po sobie następujących są całkiem niezależne, będzie

$$r^2_n = r^2_{n-1} + s^2.$$

Przeciętny kwadrat odległości, osiągniętej w czasie t, to jest po przebyciu n dróg s, skombinowanych według reguł przypadku, będzie zatem:

$$r^2_n = n s^2 = \frac{t}{\tau} C^2 \tau^2 = C^2 t \tau. \tag{24}$$

Nie jest to jednak jeszcze ów wzór, który należy stosować w naszym przypadku, gdyż w rzeczywistości drogi s nie są wszystkie jednakowe, tylko istnieją drogi wszelkich możliwych długości, a prawdopodobieństwo tychże określone jest wzorem Clausiusa:

$$P(s)\, ds = \frac{e^{-\frac{s}{\lambda}}}{\lambda} ds. \tag{25}$$

Wywód poprzedni zmieni się wówczas o tyle, że zamiast s^2 należy podstawić średnią wartość kwadratu tych dróg, czyli:

$$r^2_n = n \overline{s^2}.$$

Ponieważ zaś

$$\overline{s^2} = \int_0^\infty s^2 P(s)\, ds = 2\lambda^2,$$

otrzymujemy przy uwzględnieniu zmienności tych dróg wyrażenie[1]

$$r^2_n = 2 n \lambda^2 = 2 C^2 t \tau. \tag{26}$$

Stosując ten wynik do ruchu Browna, mamy zatem

$$r^2_n = \frac{2 C^2 M}{W} t = \frac{6 H \theta}{N} \frac{t}{W}. \tag{27}$$

Jeżeli zaś chodzi nam o wyznaczenie przesunięcia składowego w kierunku stałym, który obrać możemy za oś X, w takim razie widocznie na podstawie związku

$$\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 = r_n^2$$

---

[1]) W odmienny sposób wyprowadziłem taki wzór dla drobin gazowych w pracy Bull. Akad. Crac. 1906, p. 203; Rozpr. Ak. Krak. **46**, p. 129, 1906.

średnia wartość kwadratu rzutu Δx, osiągniętego w dłuższym czasie, będzie trzecią częścią przeciętnego kwadratu całkowitej odległości od punktu wyjścia:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{\overline{r^2_n}}{3}.$$

Otrzymujemy zatem wzór końcowy dla składowej średniej odległości, osiągniętej w danym czasie, w formie zwykle podawanej, jeżeli jeszcze za Einsteinem wielkość $\frac{1}{W}$ nazwiemy ruchliwością cząstki (= prędkość odpowiadająca jednostce siły) i oznaczymy ją znakiem B:

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \sqrt{2\frac{H\theta}{N}Bt} = \sqrt{\frac{H\theta}{N}\frac{t}{3\pi\mu a}}. \tag{28}$$

§ 18. **Dyskusya wyniku.** W obliczeniu powyższem trzeba było zastosować uproszczenia rachunkowe, oddalające się dość znacznie od rzeczywistości, gdyż drogi s właściwie nie są prostolinijne, a w związku z tem istnieje pewna dowolność w przyjęciu co do długości czasu τ i t. d. Dlatego też a priori można oczekiwać tylko tyle, że wzór końcowy trafnie określać będzie rząd wielkości $\overline{\Delta x^2}$, oraz ogólną zależność od różnych czynników, nie zaś spółczynnik liczbowy.[1] Przekonamy się jednak później, że ściślejsza teorya do tego samego dochodzi wyniku.

W każdym razie metoda ta daje wyraźny obraz całego zjawiska i wystarcza do określenia jego rysów charakterystycznych. Pod tym względem podkreślimy zwłaszcza następujące wnioski:

1) Średnie odległości $\overline{\Delta x}$ od pozycyi początkowej wzrastają proporcyonalnie nie do czasu t, tylko do pierwiastka z czasu; jest to prawidło bardzo ogólne, cechujące zjawiska, które wynikają według zasad prawdopodobieństwa, jako wypadkowe z wielkiej liczby indywidualnych wydarzeń (mogących się równie dobrze przyczynić do całości w sposób dodatni, jak i ujemny). Rozumie się równocześnie, że nie można wcale podać „prędkości" ruchów Browna w zwykłem znaczeniu słowa, bo zależy wszystko od długości czasu obserwacyi: im krótszy przeciąg czasu bierzemy pod uwagę, tem większy bę-

[1] Pierwotnie sądziłem, że poprawi się ten wzór przez wprowadzenie pewnego spółczynnika liczbowego, wyprowadzonego na podstawie rozważań związanych z § 30 i wynoszącego $\frac{8}{3\sqrt{3}}$. Ściślejsza teorya (§ 24) oraz wyniki doświadczalne (§ 28) przekonały mnie, że ta poprawka nie jest uzasadniona. Zresztą w ówczesnej mojej pracy zastrzegłem się z góry, że spółczynnik liczbowy uważam za wątpliwy i do tego szczegółu obliczenia żadnej nie przywiązywałem wagi. (Patrz Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1071, 1912).

dzie stosunek: odległość/czas. Co prawda, istnieje tu granica ważności wzoru (28), gdyż stosować go można tylko, dopóki stosunek ten nie przekracza lub nie zbliża się zbytnio do wartości C. Dla krótszych przedziałów, podczas których ruch odbywa się prawie prostolinijnie, prędkość będzie określona i średnia jej wartość będzie równa C.

2) Ruch Browna jest całkiem niezależny od gęstości cząstek poruszających się i zależy tylko od ich rozmiarów. Rozumieć to można, zważywszy, że cząstka o większej masie M posiada wprawdzie mniejszą prędkość C, ale za to przez dłuższy czas τ odbywa drogą przybliżenie prostolinijną, tak że w wartości stosunku $C^2\tau$ wpływ masy znika zupełnie.

3) Ruchliwość Brownowska jest odwrotnie proporcyonalna do spółczynnika lepkości cieczy. Od dawien dawna już zauważono, że np. w glicerynie ruchy te są bardzo słabe. Z drugiej strony także znany przyspieszający wpływ podniesienia temperatury pochodzi przedewszystkiem od zmniejszenia lepkości.

4) Ruchy Browna wzrastają w odwrotnym stosunku do promienia cząstek. Również i ten fakt był znany od samego początku, że mniejsze cząstki szybcej się poruszają od większych, ale dokładnych danych liczbowych dostarczyli dopiero późniejsi eksperymentatorowie. Zresztą zajmiemy się później (§ 28) jeszcze szczegółową dyskusyą nowszych badań.

§ 19. Prawo rozkładu przesunięć. Wypada nam jeszcze zastanowić się nad jedną kwestyą, której nie rozwiązał wywód dotychczasowy. Bo wprawdzie udało się nam wyznaczyć średnią wielkość przesunięć, ale nie zastanawialiśmy się jeszcze, według jakiego prawidła rozdzielone są odległości, przebyte przez cząstki w jednakowych czasach.

Rozumowanie powyższe daje nam odpowiedź bardzo prostą co do tego punktu. Porównywaliśmy naszą cząstkę z drobiną gazową, zakreślającą drogi swobodne λ, skierowane po każdem spotkaniu z jednakowem prawdopodobieństwem w jakimbądź kierunku przestrzeni. Równie prawdopodobne są zatem każdym razem dodatnie jak i ujemne przyrosty wielkości Δx. W całości pozostanie suma dodatnia, o ile przypadkowo wytworzy się nadmiar przesunięć dodatnich ponad ujemnemi; do określenia tego prawdopodobieństwa zaś służy znane „prawo błędów“ Gaussa.

Jeżeli bowiem pojedyncze zjawisko równie dobrze może mieć znak dodatni jak ujemny, wtedy prawdopodobieństwo, ażeby wyniki n prób miały znak dodatni γ razy częściej niż ujemny, będzie:

$$P(\gamma) = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\frac{n-\gamma}{2}!\,\frac{n+\gamma}{2}!}, \tag{29}$$

co dla dużych n, γ, na mocy wzoru Stirlinga, przechodzi na

$$P(\gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{\gamma^2}{2n}} d\gamma.$$

Przyjmując wielkości przesunięć pojedyńczych $\pm \lambda_x$ jednakowe, tak że całkowite przesunięcie x jest proporcyonalne do γ, otrzymujemy widocznie dla przesunięcia, zawartego między x a $x + dx$, prawdopodobieństwo w formie charakterystycznej dla rozdziału błędów:

$$P(x)\,dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\alpha x^2}, \tag{30}$$

przy czem średnia wartość przesunięć związana jest ze spółczynnikiem α zapomocą wzoru:

$$x^2 = \frac{1}{2\alpha}. \tag{31}$$

Łącząc ten wynik z wzorem (28), dochodzimy do konkluzyi, że prawdopodobieństwo przesunięć przy ruchu Brownowskim określone będzie wzorem

$$P(\Delta x) = \sqrt{\frac{N}{4\pi H \theta B t}}\, e^{-\frac{N}{4H\theta Bt} x^2} dx. \tag{32}$$

Zupełnie ten sam rezultat daje się również wyprowadzić pod ogólniejszem założeniem, że przesunięcia λ_x są różne, jeżeli tylko spełnione są warunki: że 1) dodatnie i ujemne wartości przesunięć λ_x są równie prawdopodobne; 2) przesunięcia pojedyńcze λ_x są zjawiskami wzajemnie niezależnemi: 3) liczba ich jest duża.

§ 20. **Stwierdzenie doświadczalne prawa rozkładu przesunięć.** Wzór (30) sprawdzili Perrin i Chaudesaigues przy sposobności badań, o których jeszcze dalej w § 28 będzie mowa, obserwując przesunięcia Δx cząstek pewnej emulsyi gumiguty (o promieniu $a = 0{\cdot}212\ \mu$), doznane w przedziałach 30 sekundowych. Tabliczka następująca wskazuje w pierwszym rzędzie wielkość przesunięć (w mikronach), w drugim rzędzie częstość owych przesunięć, doświadczalnie wyznaczoną, w trzecim rzędzie od powiednie liczby, obliczone na podstawie wzoru (30) przy empirycznem określeniu spółczynnika α;

Δx	0—1·7	—3·4	—5·1	—6·8	—8·5	—10·2	—11·9	—13·6	—15·3	—17·0
P doś. . .	48	38	36	29	16	15	8	7	4	4
P obl. . .	44	40	35	28	21	15	10	5	4	2

Podobnie można też (według Langevina) wykreślić z wspólnego porządku spółrzędnych widziane pod mikroskopem (w płaszczyźnie XY) przesunięcia, jako wektory o długości $\sqrt{x^2+y^2}$. Diagram tak otrzymany przypomina wyglądem swym tarczę, której środek służył jako cel przy strzelaniu, a porównanie ilościowe z wzorem teoretycznym dwuwymiarowym

$$P(r)\,dr = 2\alpha e^{-\alpha r^2}\, r\,dr\,, \tag{33}$$

który się łatwo wyprowadzić daje z (30), przedstawione jest w zestawieniu niniejszem. Liczby, w rzędzie pierwszym wypisane, oznaczają zewnętrzne promienie stref kołowych (przy czem jako jednostka służy czwarta część pierwiastka z empirycznie wyznaczonego średniego kwadratu odległości od środka), liczby drugiego szeregu określają, wiele punktów wpada w owe strefy, a liczby trzeciego szeregu wielkości, obliczone na mocy wzoru (33):

r	1	2	3	4	5	6	7	8	∞
P dos. . .	34	78	106	103	75	49	30	17	9
P obl. . .	32	83	107	105	75	50	27	14	9

Uznać trzeba, że jest to piękne potwierdzenie prawideł rozdziału przypadkowego.

§ 21. **Związek z teoryą dyfuzyi.** Wzór (32), określający prawdopodobieństwo przesunięć, daje się napisać w postaci:[1]

$$P(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\, dx\,, \tag{34}$$

przy użyciu skrócenia:

$$D = \frac{H\theta}{N} B = \frac{H\theta}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu a}\,. \tag{35}$$

Jeżeli zatem w chwili $t=0$ istniał pewien dany rozkład cząstek wzdłuż osi X, tak że gęstość ich — to znaczy liczba cząstek przypadająca na jednostkę objętości — była oznaczona przez funkcyę $F_0(x)$, wówczas po upływie czasu t ustali się rozkład prawdopodobny:

$$F(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} F_0(x)\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}\, d\xi\,. \tag{36}$$

[1]) Analogiczne rozważania podałem dla dyfuzyi drobin gazowych w Rozpr. Akad. Krak. **46**. p. 129, 1906.

Znaczy to, że na mocy rozkładu początkowego przepowiadamy rozkład późniejszy, czyli podajemy skutek samoistnej dyfuzyi cząstek emulsyi. Wiadomo istotnie,[1] że w tej właśnie formie (36) przedstawia się całka ogólna zasadniczego równania dyfuzyi:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \tag{37}$$

i łatwo sprawdzić można „a posteriori", że wyrażenie (36) zadość czyni temu równaniu.

Poznajemy zatem znaczenie spółczynnika D, który powyżej jako skrócenie wprowadziliśmy: jest to spółczynnik dyfuzyi cząstek emulsyi, a związany jest on z średniem przesunięciem, osiągniętem przez cząstki w czasie t, w skutek swych ruchów Brownowskich, równaniem

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt. \tag{38}$$

Do wyprowadzenia tego związku nie potrzeba zresztą nawet znać prawa rozkładu (34), wystarczy (za Einsteinem) następujące rozważanie:

Niech funkcya $\varphi(\xi)$ oznacza prawdopodobieństwo, ażeby cząstka w czasie t nabyła przesunięcia, zawartego między ξ i $\xi + d\xi$. W takim razie rozkład cząstek, który się ustanowi w czasie t, będzie związany z pierwotnym rozkładem $F_0(x)$ zapomocą związku:

$$F_t(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_0(x+\xi)\,\varphi(\xi)\,d\xi. \tag{39}$$

Rozwijając $F_0(x+\xi)$ na szereg Taylora i zważając że

$$\int \varphi(\xi)\,d\xi = 1, \qquad \int \xi\,\varphi(\xi)\,d\xi = 0, \qquad \int \xi^2\,\varphi(\xi)\,d\xi = \overline{\Delta x^2},$$

można prawą stronę tego równania zastąpić przez

$$F_0(x) + \frac{\overline{\Delta x^2}}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial x^2},$$

jeżeli czas t będzie tak krótki, że średnie odstępy cząstek będą dostatecznie małe, a zatem będzie można pominąć dalsze wyrazy szeregu Taylora.

Zmiana liczby cząstek równa się zatem dla dostatecznie krótkich czasów t:

$$F_t(x) - F_0(x) = \frac{\partial F}{\partial t}\,t = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial x^2},$$

[1]) Porówn. np. Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen II t., p. 125.

co w związku z zasadniczem równaniem dyfuzyi (37) daje znów nasz wzór (38). Słabą stroną tego wywodu jest to, że wzbudza on mniemanie, jakoby wzór ten był ważny tylko dla krótkich czasów t.

§ 22. Doświadczenia nad dyfuzyą emulsyi. Istnienie zjawisk dyfuzyi w tego rodzaju emulsyach znane było już S. Exnerowi w r. 1867, ale ilościowe obserwacye są bardzo utrudnione powolnością tych zjawisk, czyli małością liczby D. Zwykle nawet chemicy uważali dawniej — przed powstaniem powyższej teoryi — brak ciśnienia osmotycznego za jednę z cech charakterystycznych dla roztworów koloidalnych.

Udało się jednak L. Brillouinowi[1] wykonać nawet precyzyjny pomiar ilościowy tego spółczynnika dla emulsyi gumiguty, zapomocy metody bardzo pomysłowej. Polegała ona na fakcie, że cząstki gumiguty, zawieszone w glicerynie, przylepiają się do ścian naczynia szklanego, gdy tylko przypadkowo się z niemi zetkną. Powoduje to zmniejszenie koncentracyi warstw powierzchownych, któremu przeciwdziała dyfuzya z głębszych warstw, tak że z liczby cząstek gumiguty, które się osadzały na ścianie w pewnym czasie, obliczyć się daje spółczynnik dyfuzyi.

Brillouin otrzymał w owym przypadku (ziarna gumiguty o promieniu 0·52 μ) $D = 2{\cdot}3.10^{-11}$, a zatem liczbę 140 000 razy mniejszą niż spółczynnik dyfuzyi cukru w wodzie, a stwierdził równocześnie zgodność jej z równaniem (35), określającem związek z rozmiarami cząstek i lepkością cieczy. Einstein[2] pokazał zresztą, że wzór ten jest ważny w szerszym zakresie, niż a priori przypuścić można, gdyż nawet dla drobin cukru wielkość spółczynnika dyfuzyi zgadza się bardzo dobrze z wielkością tych drobin, innemi metodami wyznaczoną. Pomiary dyfuzyi dają się zatem użyć do oceny rozmiarów cząstek tak małych, że inne metody zawodzą.

§ 23. Obliczenie ruchów Browna na podstawie dyfuzyi. Rozumowanie, stosowane w § 17, dało nam pogląd bezpośredni na mechanizm ruchów Browna, ale posiadało tę niedogodność, że wymagało pewnych uproszczeń rachunkowych, które pociągają za sobą niepewność, czy we wzorze (28) nie należy wprowadzić jeszcze jakiegoś spółczynnika liczbowego. Pod tym względem inne metody, natury więcej pośredniej, dają ściślejsze wskazówki. Tak

---

[1]) L. Brillouin, Ann. chim. phys. **27**, p. 412, 1912.
Obserwacye nad dyfuzyą roztworów koloidalnych złota wykonał Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, p. 105, 1909.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys., **19**, 289, 1906; pewną omyłkę rachunkową autor później poprawił: A. Einstein, Ann. d. Phys. —, p. —, 1911; Banellin, C. R. —, p. 1911.

można (według Einsteina)[1] za punkt wyjścia obrać poprzedni nasz wniosek końcowy o istnieniu zjawisk dyfuzyi, wiążąc go z prawami ciśnienia osmotycznego, omawianemi w § 12, 33—35.

Prędkość ruchu dyfuzyjnego daje się obliczyć, jeżeli się opieramy na powszechnie przyjętej hypotezie, że dyfuzyę sprowadzić można do działania fikcyjnego ciśnienia osmotycznego, które cząstki z miejsc większej koncentracyi posuwa ku miejscom o mniejszej koncentracyi. Dla roztworu rozrzedzonego przyjąć można w każdym razie prawo Van t'Hoffa (§ 12), które przez wprowadzenie liczby cząstek n, zawartych w jednostce objętości, przyjmuje kształt

$$p = n \frac{H\theta}{N}. \tag{40}$$

Jeżeli liczba n jest zmienna w kierunku osi X, na cząstki zawarte w warstwie o grubości Δx musi działać nadwyżka ciśnienia osmotycznego:

$$F = -\frac{\partial p}{\partial x} \Delta x = -\frac{\partial n}{\partial x} \frac{H\theta}{N} \Delta x. \tag{41}$$

Każda z tych cząstek podlega ułamkowi całej siły F, który otrzymamy, dzieląc F przez $n\Delta x$; cząstki nabywają wskutek jej działania prędkości postępowej:

$$u = -\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \frac{H\theta}{N} B, \tag{42}$$

gdzie B znów oznacza ruchliwość cząstek, czyli odwrotność spółczynnika oporu.

Z drugiej strony masa cząstek, przechodzących przez przekrój jednostkowy w czasie jednej sekundy, musi się równać iloczynowi spadku koncentracyi i spółczynnika dyfuzyi:

$$nu = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \tag{43}$$

zatem zgodnie z równaniem (35) wynika spółczynnik dyfuzyi:

$$D = \frac{H\theta}{N} B.$$

Wreszcie, na mocy rozważań § 21, lub podobnych argumentacyj, udowadniamy wzór (38):

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt$$

i dochodzimy tym sposobem znów do tego samego wyniku (28) jak przedtem.

[1]) Sprawozdanie z dokładnych pomiarów dyfuzyi cząstek gumiguty, wykonanych przy pomocy centryfugi, ogłosił podczas druku niniejszej pracy I. Nordlund, Zeitschr. f. phys. Chemie 87, p. 40, 1914.

§ 24. **Obliczenie oparte na rozkładzie cząstek w polu grawitacyjnem.** Przeciwko wywodowi powyższemu możnaby podnieść zarzut, że polega on na pewnej dwoistości poglądów na zjawisko dyfuzyi, gdyż z jednej strony tłómaczymy je, całkiem słusznie, jako wynik mikroskopijnych ruchów Browna, z drugiej strony zaś uważamy je za skutek „ciśnienia osmotycznego", które w tym przypadku jest raczej makroskopijnem pojęciem fikcyjnem.

Wątpliwość dotyczącą tego pojęcia można jednak usunąć, unikając zupełnie jego wprowadzenia i formułując powyższy wywód w następujący sposób.[1] Powołujemy się na twierdzenie, które później (§ 33) jeszcze obszerniej rozstrząsać będziemy, mianowicie, że jednorodna emulsya pod wpływem ciężkości przyjmuje rozkład analogiczny do rozkładu gęstości atmosfery ziemskiej:

$$n = n_0 e^{-Mgy \frac{N}{H\theta}\left(1-\frac{\rho}{\rho_0}\right)}, \tag{44}$$

gdzie M oznacza masę cząstek, ρ ich gęstość, ρ_0 gęstość ośrodka.

Ustalenie się takiego układu oznacza zrównoważenie dwóch tendencyj przeciwbieżnych: prądu, dążącego do wyrównania koncentracyi wskutek ruchów Browna, oraz prądu, pochodzącego od opadania cząstek pod wpływem ciężkości. Liczby cząstek, przechodzących wskutek tych dwóch czynników, z dołu do góry i w kierunku przeciwnym, muszą być jednakowe, zatem:

$$D \frac{\partial n}{\partial y} = Mg\left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) Bn. \tag{45}$$

Przez podstawienie wzoru (44) powracamy znów do znanego nam już wzoru na spółczynnik dyfuzyi (35), a dalej tą samą drogą, jak poprzednio, dochodzimy do prawidła (28).

§ 25. **Langevina metoda obliczenia.** Podajemy jeszcze jednę metodę wyprowadzenia tego zasadniczego prawidła, której zasada pochodzi od Langevina[2], ponieważ jest rachunkowo bardzo prosta i łatwo daje się dostosować do ogólniejszych założeń.

Wyobraźmy sobie zbiorowisko ciał jednakowych, podlegających przypadkowym impulsom, wskutek uderzeń drobinowych. Chwilowe wartości jednej ze spółrzędnych (oczywiście dla wszystkich ciał tej samej), służących do określenia ich oryentacyi, oznaczmy przez α, przy czem wartość początkową dla każdego ciała stawiamy $\alpha = 0$. Może nią być np. rzut odległości na oś X, albo kąt obrotu koło osi stałej.

[1] Jest to uproszczenie pewnej metody Einsteina: Ann. d. Phys. **19**, p. 371. 1906.
[2] P. Langevin, C. R. **146**, 530, 1908.

Przyjmijmy dalej, że energia kinetyczna takiego ciała daje się wyrazić w postaci

$$L = \frac{m}{2}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 + \frac{m'}{2}\left(\frac{d\beta}{dt}\right)^2 + \ldots$$

ze stałymi spółczynnikami m, oraz że zmiana spółrzędnej α połączona jest z oporem $W\frac{d\alpha}{dt}$. Równanie ruchu wówczas będzie postaci:

$$m\frac{d^2\alpha}{dt^2} = F - W\frac{d\alpha}{dt}. \tag{46}$$

Mnożąc przez α, otrzymujemy, po wykonaniu prostego przekształcenia,

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(\alpha^2) + \frac{W}{2}\frac{d}{dt}(\alpha^2) = F\alpha + m\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2$$

lub, całkując według czasu t i uwzględniając, że $\alpha = 0$ dla czasu $t = 0$,

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}(\alpha^2) + \frac{W}{2}\alpha^2 = \int \alpha F dt + 2tL_\alpha.$$

Przez L_α rozumiemy tutaj część energii kinetycznej L, zależną od ruchu $\frac{d\alpha}{dt}$.

Otóż jeżeli dodamy odpowiednie wyrazy równań dla wszystkich owych ciał i podzielimy przez liczbę tychże, otrzymamy równanie, określające zależność przeciętnych wartości α^2:

$$\frac{m}{2}\frac{d(\overline{\alpha^2})}{dt} + \frac{W}{2}\overline{\alpha^2} = 2tL_\alpha. \tag{47}$$

Opuściliśmy tu po prawej stronie wyraz $\Sigma\int \alpha F dt$, gdyż według L a n g e v i n a impulsy drobinowe, wyrażające się w siłach F, mają charakter zupełnie przypadkowy, zatem z równem prawdopodobieństwem mogą posiadać znak dodatni i ujemny, tak że przeciętna wartość owego wyrazu musi być znikomo mała, po dostatecznie długim czasie, w porównaniu z pozostającym wyrazem $2tL_\alpha$.

Ze względu na M a x w e l l a zasadę ekwipartycyi energii mamy: $L_\alpha = \frac{1}{2}\frac{H\theta}{N}$; zatem otrzymuje się przez całkowanie równania (47):

$$\overline{\alpha^2} = \frac{1}{W}\left[\frac{2H\theta}{N}t - ce^{-\frac{Wt}{m}}\right].$$

Ponieważ zaś początkowe wartości α są równe zeru, więc wyraz, zawierający stałą całkowania c, musi zniknąć i otrzymujemy wzór dobrze nam już znany (por. (38)):

$$\overline{\alpha^2} = 2\frac{H\theta}{N} Bt \tag{48}$$

w ogólniejszej niż poprzednio postaci, przy czem znów położyliśmy $\frac{1}{W} = B$ i rozumiemy przez tę wielkość: ruchliwość spółrzędnej α.

Zresztą także metoda, przedstawiona w § 24, daje się uogólnić w analogiczny sposób, jak wyżej wskazano.[1]

Wreszcie wypada jeszcze wymienić metodę dowodzenia wzoru (28), podaną przez panią De Haas-Lorentz w jej rozprawie doktorskiej (por. § 16), w której autorka zrobiła użytek ze sposobu argumentacyi, zastosowanego w pewnej pracy Einsteina i Hopfa. Nie będziemy tej argumentacyi rozwijali na tem miejscu, gdyż jest bardzo zawiła pod względem rachunkowym, choć z drugiej strony o tyle jest ciekawa, że umożliwia obliczenie średniej wielkości impulsów, doznanych przez cząstkę ruchomą wskutek uderzeń drobin cieczy otaczającej.

§ 26. **Zastosowanie wzoru uogólnionego.** Wzór ogólny (48) daje się stosować nie tylko do ruchu postępowego kuli (przez co powracamy do wzoru (28)), ale także do pewnych innych przypadków, jak np. do ruchu obrotowego cząstki kulistej koło osi stałej. Wówczas bowiem opór tarcia doznany przez kulę wynosi $W = 8\pi\mu a^3$, a zatem otrzymujemy:

$$\overline{\Delta\alpha^2} = \frac{H\theta}{N}\frac{t}{4\pi\mu a^3}. \tag{49}$$

W podobny sposób można wyprowadzić wzory dla ciał o postaci elipsoidalnej, na mocy obliczeń oporu, doznanego przez elipsoidy w ośrodku lepkim.[2] Jeżeli np. chodzi o ruchy postępowe krążka (o promieniu a), można go uważać za elipsoidę spłaszczoną; długość małej osi pozostaje bez wpływu w granicznym przypadku i otrzymuje się spółczynnik oporu dla ruchu w kierunku osi krążka:

$$\frac{1}{B_1} = 16\mu a,$$

oraz opór dla ruchów równoległych do płaszczyzny krążka:

$$\frac{1}{B_2} = \frac{32}{3}\mu a.$$

[1]) Patrz Einstein, loc. cit.
[2]) Por. np. H. Lamb, Hydrodynamics, p. 555.

Przeciętny zaś opór dla wszystkich możliwych oryentacyj, który miarodajny będzie dla dyfuzyi:

$$\frac{1}{B'} = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{B_1} + \frac{2}{B_2}\right] = \frac{112}{9}\,\mu a.$$

W przeciwnym przypadku krańcowym, dla elipsoid wydłużonych, spółczynniki oporu nie dążą do granicy określonej; można jednak dla pręcików obliczyć opór przybliżenie według pełnych wzorów, podanych przez Lamba, podstawiając jako osi elipsoidy długość i grubość pręcika. Zastosowanie znalazły te rachunki w doświadczeniach Przibrama (§ 29).

§ 27. **Porównanie poprzednich metod dowodzenia.** Porównywając krytycznie różne sposoby wyprowadzenia wzoru dla ruchów Browna, musimy jeszcze zaznaczyć pewną słabą stronę ostatnio podanego (Langevina), to jest pominięcie wyrazu $\Sigma\int \alpha F dt$. Można się łatwo zgodzić na to, że będzie on wielkością stosunkowo małą, ale niewiadomo a priori, czy będzie wielkość ta zupełnie znikoma, zwłaszcza, że w analogicznem obliczeniu równania charakterystycznego gazów odpowiada on t. zw. „silnikowi" Clausiusa $\Sigma\int (Xx + Yy + Zz)\,dt$, którego tam wcale pominąć nie wolno.

Oprócz tego podnieść musimy jednę trudność, wspólną wszystkim dotychczasowym wywodom owego wzoru, t. j. użycie prawa oporu Stokesa. Wiadomo, że prawo to ważne jest tylko w pewnym obrębie prędkości, dla t. zw. trwałych ruchów powolnych, w których bezwładność cieczy odgrywa rolę znikomą w porównaniu z jej lepkością. Reynoldsa „kryteryum powolności ruchu", wymagające, żeby stosunek $\frac{aC\rho_0}{\mu}$ był liczbą małą, jest zawsze spełnione, gdy chodzi o obserwacye ruchów Browna dla cząstek mikroskopijnych. Natomiast trudno dowieść, że owe ruchy są dostatecznie trwałe.

Nie znamy ogólnego prawidła, określającego opór dla ruchów zmiennych; w jednym przypadku zaś, w którym udało się rozwiązać równania hydrodynamiczne, t. j. gdy chodzi o prostolinijny ruch wahadłowy, wykonywany przez kulę w ośrodku lepkim, pokazuje się, że opór uśmierzający wahania wynosi (dla prędkości 1): [1]

$$W = 6\pi\mu a\left(1 + \frac{1}{a}\sqrt{\frac{2\mu\tau}{\rho}}\right), \tag{50}$$

gdzie τ oznacza okres wahań. Prawo Stokesa jest zatem w tym przypadku ważne tylko, o ile wyraz dodatkowy w nawiasach jest znikomo mały. Chcąc

[1]) Porówn. H. Lamb, Hydrodynamics, p. 584.

zaś porównać z tym przykładem stosunki panujące przy ruchu Browna, wypadałoby podstawić czas τ z rozważań § 17:

$$\tau = \frac{M}{W} = \frac{2}{9} \frac{a^2 \rho}{\mu},$$

tak że ów wyraz dodatkowy byłby wielkością, wynoszącą $\frac{2}{3}$ właściwego oporu Stokesa. Początkowo sądziłem istotnie, że przyjęcie wzoru Stokesa pociąga za sobą pewną niedokładność i że trzeba wskutek tego zadowolić się przybliżonem określeniem rzędu wielkości ruchów Browna[2)].

Późniejsze pomiary doświadczalne (§ 28) stwierdziły jednak wzór (28) z taką dokładnością, że można to uważać za empiryczne sprawdzenie ważności prawa Stokesa przy ruchach Browna. Ten nieoczekiwany fakt zdaje się wskazywać, że porównanie ruchów Browna z ruchem wahadłowym nie jest trafne, albo może raczej stwierdza ważność metody rozumowania § 24, gdzie prawo Stokesa — czy ogólnie założenie proporcyonalności oporu do prędkości — jest stosowane w nieco odmienny sposób. Wywód ów, który wogóle wydaje mi się z wszystkich najściślejszym, usunąłby się całkowicie z pod omawianego zarzutu, gdyby się udało dowieść, że superpozycya ruchu wahadłowego na trwały ruch postępowy kuli nie wywołuje zmiany oporu, doznanego przez nią względem ruchu postępowego. Przypuszczam, że da się to udowodnić na mocy liniowego kształtu równań hydrodynamicznych dla cieczy lepkich (w razie ruchu powolnego), ale na razie ograniczam się do zaznaczenia tego problematu.

Łączy się z tym przedmiotem jeszcze druga kwestya, posiadająca—co prawda— tylko teoretyczne znaczenie i nie mogąca wpłynąć na ważność wzorów (23), (32), podlegających kontroli doświadczalnej. Wiadomo bowiem[2)], że ciało zanurzone w cieczy tak się zachowuje wobec sił dążących do zmiany jego prędkości ruchu, jak gdyby masa jego była powiększona, gdyż ujawnia się w tem bezwładność cieczy otaczającej, biorącej udział w ruchu. Jeżeli chodzi o kulę, poruszającą się w cieczy idealnej, owo powiększenie masy równa się połowie masy cieczy, wypartej przez kulę. Gdy zaś chodzi o kulę, wykonywającą wahania w cieczy lepkiej, doliczyć trzeba jeszcze pewien wyraz dodatkowy, analogiczny do poprawki występującej wówczas we wzorze Stokesa. Nawet jeżeli pominiemy tę poprawkę, w każdym razie „masa pozor-

---

1) Obliczenie moje, odnoszące się do ruchow Browna w gazie stosunkowo rozrzedzonym (§ 30), w którym długość drogi swobodnej drobin jest duża w porównaniu z rozmiarami cząstek, nie podlega natomiast temu zarzutowi, gdyż obchodzi się bez użycia prawa Stokesa.

2) Patrz np. H. Lamb, Hydrodynamics, p. 115, 584.

na“ cząstek emulsyi mastyksu, gumiguty i t. d. musi być prawie o połowę większa od ich masy rzeczywistej.

Wobec tego nasuwa się niepokojące zrazu pytanie, czy owo powiększenie masy nie objawi się w zmniejszeniu prędkości postępowej cząstek C, która określa się na mocy prawa o wyrównaniu energii kinetycznej (21). Pytamy się dalej: czy nie spowoduje ono błędów, jeżeli wyznaczamy masy lub „ciężary drobinowe“ substancyj rozpuszczalnych metodami kryoskopijnemi i podobnymi sposobami, związanymi z prawami ciśnienia osmotycznego?

Łatwo jednak daje się wykazać, że zjawisko wspomniane nie może mieć żadnego wpływu ani na dostrzegalne ruchy Browna — które nie zależą od masy cząstek (por. § 18) — ani na określenie ciężarów drobinowych w roztworach. Na razie wogóle nie widzimy możliwości doświadczalnego rozstrzygnięcia, czy prędkość C obliczyć wypada z wzoru (21) przy wprowadzeniu masy rzeczywistej, czy też pozornej. Pewne okoliczności, związane z zasadą ekwipartycyi Maxwella, przemawiają za pierwszą ewentualnością, ale nie będziemy się na tem miejscu zajmowali szczegółowem ich rozstrząsaniem, gdyż cała kwestya na razie pozbawiona jest znaczenia praktycznego i odsyłamy tylko do artykułu [1], gdzie rzecz ta jest obszerniej przedstawiona.

§ 28. **Pomiary postępowych ruchów Browna, wykonywanych przez cząstki kuliste.** Zanim prace teoretyczne wskazały właściwą metodę badania ruchów Browna, różni obserwatorowie dążyli zazwyczaj do wyznaczenia „prędkości“ tych ruchów lub ich amplitud. Z tych pomiarów można już wyczytać pewne wyniki jakościowe, przemawiające za wzorem (28), o ile chodzi o wpływ rozmiarów cząstek (Exner, Zsigmondy), temperatury i lepkości (Exner, Svedberg) i rząd wielkości przesunięć Δx. Ten materyał doświadczalny przytoczyłem w pierwszych pracach o tym przedmiocie, jako poparcie kinetycznej teoryi ruchów Browna. Teorya ta wszakże wyjaśniła równocześnie, że pojęcie prędkości wogóle nie daje się tutaj stosować, natomiast stosunek $\frac{\Delta x^2}{t}$ posiada wartość określoną, wyznaczyć się dającą.

Pierwsze ścisłe pomiary z tego teoretycznego punktu widzenia wykonał Seddig [2], stosując metodę migawkowych, w regularnych przedziałach co $^1/_{10}$ sek. powtarzanych zdjęć mikrofotograficznych. Celem jego pracy było porównanie średniego przesunięcia $\sqrt{\Delta x^2}$ dla tej samej zawiesiny (cynober w wodzie) w temperaturach 170° i 90°. Otrzymał stosunek 2·20, podczas gdy wzór (28) daje 2·05, zgodność dość zadawalająca, wobec znacznej niepewności w wyznaczeniu temperatury.

[1]) M. Smoluchowski, Księga pamiątk. Uniw. Lwowskiego, 1911.

[2]) M. Seddig, Phys. Zeitschr. **9**, p. 465, 1908.

Mniej więcej w tym samym czasie V. Henri[1] badał ruchy cząstek emulsyi kauczuku drogą zdjęć kinematograficznych i doszedł do stwierdzenia proporcyonalności przesunięć do pierwiastku czasu; były one jednak znacznie mniejsze, niż wzór teoretyczny wskazuje. Bardzo możliwe jest, że spowodowane to zostało — jak Svedberg sądzi — zbyt małym odstępem między szkłem przedmiotowem i przykrywkowem, coby powiększyć musiało opór przeciwdziałający ruchom cząstek.

Niekorzystne wrażenie tych ostatnich badań szybko zostało zatarte przez świetne potwierdzenia teoryi, których dostarczyły systematyczne i nadzwyczaj staranne pomiary, wykonane przez Perrina i jego współpracowników[2]. Metoda polegała na obserwacyi ruchu cząstek (zawiesin gumiguty lub mastyksu) i naznaczeniu ich pozycyi w jednakowych odstępach czasu w przyrządzie rysunkowym. Kontrolowano przy tem wpływ wszystkich czynników zmiennych, występujących we wzorze (28).

Tak np. proporcyonalność wychyleń do pierwiastku czasu uwydatnia się w pewnej seryi pomiarów, wykonanej przez Chaudesaigues'a, które przedstawione są w niniejszej tabliczce. Pierwsza jej kolumna określa przeciąg czasu obserwacyi, druga średnie przesunięcia doświadczalne, trzecia wartości, obliczone na podstawie założenia proporcyonalności do $\sqrt{t}$:

t	Δx doś.	Δx obl.
30	6·7	
60	9·3	9·46
90	11·8	11·6
120	13·95	13·4

Jak dokładnie zaś stwierdzona została zależność od rozmiarów cząstek oraz do spółczynnika lepkości, to najlepiej uwidocznia zestawienie następujące, w którem zawarte są ostateczne wyniki wszystkich seryj pomiarów. Jako kontrola służy w tym przypadku zgodność liczb N, wyrachowanych na podstawie wzoru (28) z ruchu obserwowanego. Wymienione są równocześnie, pod M masy cząstek, pod n liczba zmierzonych przesunięć.

[1]) V. Henri, C. R. **146**, p. 1024, 1908; **147**, p. 62, 1908.

[2]) J. Perrin, C. R. **146**, p. 967, 1908; **147**; p. 475, 530, 594, 1908; **149**, p. 549, 1909; **152**, p. 1165, 1380, 1911; J. Perrin et St. Dąbrowski, C. R. **149**, p. 477, 1909; J. Perrin et N. Bjerrum, C. R. **152**, p. 1569, 1911; oprócz tego ogólne opracowania tego tematu przez Perrina, wymienione w § 16.

Rodzaj emulsyi	$\mu.10^2$	$\alpha.10^1$	$M.10^{15}$	n	$N.10^{-22}$	Obserwator
I gumiguta w wodzie . .	1	0·50	600	100	80	Perrin i Ch.
II „ „ . .	1	0·212	48	900	69·5	Chaudesaigues
III „ roztw. cukru	4—5	„	„	400	55	„
IV mastyks w wodzie . .	1	0·52	650	1000	72·5	Dąbrowski
V „ roztw. mocznika	1·3	5·50	750000	100	78	Perrin [1]
VI gumiguta w glicerynie .	125	0·385	290	100	64	Bjerrum
VII „ w wodzie . .	1	0·367	246	1500	68·8	Perrin

Wobec olbrzymich różnic czynników μ, M, zgodność wypadkowych liczb N jest bardzo zadawalająca, a zbliżają się one również do najprawdopodobniejszej w inny sposób oznaczonej wartości $N = 6{\cdot}05.10^{23}$, choć istnieje tu jeszcze pewna różnica między tą liczbą a wartością $N = 6{\cdot}88.10^{23}$, uznaną przez Perrina za najdokładniejszą. Do tej ostatniej kwestyi jeszcze powrócimy w §§ 32, 35.

Z późniejszych badań nad tym przedmiotem zasługują na uwagę prace Svedberga i Inouye'go nad koloidalnymi roztworami złota, wykonane przy pomocy ultramikroskopu. Dowiodły one, że ruchliwość cząstek o jednakowej masie jest różna, zależnie od tego, jaką drogą dany roztwór został sporządzony. Roztwory świeże, otrzymane drogą redukcyi, okazywały prawie zupełną zgodność z wzorem (28), jeżeli rozmiary cząstek obliczano z ich masy, przy założeniu kształtu kulistego Natomiast w roztworach starszych, lub sporządzonych metodą zarodników (Keimbildung), występowały wielkie, do 47% dochodzące odchylenia. Svedberg tłómaczy to bardzo przekonywająco tem, że cząstki takie tworzą gąbczaste skupienia, złożone z mniejszych ziarnek, więc spółczynnik oporu musi być większy, niż podaje prawo Stokesa.

Jednak także i w tych pomiarach proporcyonalność przesunięć do pierwiastku z czasu bardzo dokładnie się sprawdzała, jak to okazuje następujący przykład, w którym wymienione są czasy, jako wielokrotności przedziału $\tau = 1{\cdot}48$ sekund.

$t = n\tau$	1	2	3	4	5	6
Δx doś. .	3·1	4·5	5·3	6·4	7·0	7·8
Δx obl. .	3·2	4·4	5·4	6·2	6·9	7·6

[1]) Pomiar tu podany nie odnosi się do ruchu postępowego, lecz do obrotowego, o czem bliżej w § 29.

[2]) Th. Svedberg, K. Inouye, Arkiv p. Kemi, Svensk. Ak. 19, 1911; Th. Svedberg, D. Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912.

Poważne źródło niepewności we wszystkich wspomnianych dotychczas pomiarach tworzy okoliczność, że wielkość promieni cząstek oraz przesunięć określano jako wypadkową pomiarów, odnoszących się do całej gromady cząstek. Zastosowanie wzoru (28) jest zatem tylko wtedy usprawiedliwione, jeżeli wszystkie cząstki są zupełnie jednakowe, a pod tym względem nawet staranne i mozolne metody frakcyonowanego centryfugowania, używane przez Perrina, nie dają pełnej gwarancyi.

Dlatego za postęp uważamy metody, wprowadzone w pracach Zanggera, Böhi'ego, Ettenreicha, Nordlunda[1], w których obserwowano tylko jednę cząstkę, a rozmiary jej obliczano z prędkości opadania pod wpływem ciężkości. Doświadczenia te nie były jednak wyczerpujące. Celem pierwszej z wymienionych właśnie prac było dokładne obliczenie liczby N; autorowie dla niej otrzymali wartość $N = 6{\cdot}1.10^{23}$. Ettenreicha pomiary zaś zawierają jakieś niewyjaśnione jeszcze źródła błędów, gdyż średnie przesunięcia Δx okazały się inne — o kilka procent mniejsze — w kierunku pionowym niż w kierunku poziomym. Pomiary Nordlunda znów są spaczone bardzo poważną wadą, t. j. użyciem naczynia zbyt ciasnego (odstęp ścian 4 μ), co musiało spowodować znaczne powiększenie oporu i uniemożliwia teoretyczne zużytkowanie liczb podanych. Bardzo pożądane byłoby nagromadzenie dalszego systematycznego materyału zapomocą tej metody.

§ 29. Obserwacye cząstek niekulistych i ruchów obrotowych. Dotychczas omawiane badania odnosiły się do obserwacyj ruchów postępowych Browna u cząstek kulistych. Rozważania teoretyczne, uogólnione w formie wzoru (48), mają jednak, jak już wspominaliśmy, znaczenie wiele ogólniejsze i dają się również stosować do ruchów cząstek o odmiennym kształcie oraz do ruchów obrotowych.

Interesujące jest porównanie kilku tego rodzaju zjawisk.

Ilościowe pomiary nad cząstkami wydłużonemi o kształcie pręcików, zostały wykonane przez Przibrama[2]. Autor ten obserwował ruchy martwych okazów drobnoustroju „bacillus subtilis“, który tworzy sztywne łańcuchy, posiadające kształt pręcików, mniej więcej 0·16 μ grubości, a kilka lub kilkanaście razy większej długości. Pozycye ich wyznaczał w przyrządzie rysunkowym w taki sposób, że oddzielnie się dały wyznaczyć z tych danych ruchy składowe środka ciężkości pręcików w kierunku osi, oddzielnie w kierunku prostopadłym, oraz wreszcie kąty obrotu.

[1]) H. Zangger, Kolloid-Zeitschr. **9**, p 216, 1911; P. Böhi, Vierteljahrsschrif d. naturf. Gesell. Zürich **56**, p. 183, 1911; R. v. Ettenreich; Sitzgsber. Wien. Akad. **121**, II p. 1163, 1912. Co do pracy Nordlunda patrz referat Svedberga cytow. § 16.

[2]) K. Przibram, Sitzgsber. Wien. Akad. **121** II, p. 2339, 1912; **122** II p. 1895, 1913.

W celu porównania z wzorem ogólnym (48) Przibram obliczał spółczynniki oporu, posługując się wzorami Lamba (§ 26) dla ruchów postępowych, oraz wyznaczając empirycznie spółczynniki oporu dla ruchu obrotowego, zapomocą doświadczeń nad prętami (o długości kilku centymetrów ale o kształcie geometrycznie podobnym do owych bakcylów), obracanymi w cieczach lepkich (gliceryna, olej rycynowy).

Jako przykład podajemy zestawienie wyników, odnoszących się do ruchu obrotowego, w którym $\frac{a}{b}$ oznacza stosunek długości pręcików do ich grubości, zaś $\Delta\alpha$ średni kąt obrotu przypadający na 30 sekund:

$\frac{a}{b}$ . . .	5·85	5·85	7·83	8·58	9·75	10·9	14·5	16·9	16·9
$\Delta\alpha$ doś. .	45·4	46	28	22·4	19·8	16·1	9·95	8·9	8·3
$\Delta\alpha$ obl. .	43·4	43·4	29·0	24·7	19·4	16·5	11·4	9·0	9·0

Przy obliczeniu ostatniej kolumny trzeba było przyjąć wynik średni $N = 8{\cdot}05.10^{23}$, a odstępstwo tej liczby od wartości wymienionej w § 28 tłómaczy się zbyt małymi rozmiarami komory ultramikroskopijnej. Autor usiłuje uwzględnić rachunkowo pochodzące stąd powiększenie oporu i dochodzi do poprawionej liczby $N = 5{\cdot}63.10^{23}$, ale wątpić można, czy poprawka ta jest dokładna. W każdym razie zgodność z wzorem teoretycznym jest zadziwiająco dobra, jeżeli się uwzględni wielkość możliwych błędów doświadczalnych. To samo odnosi się do ruchów postępowych, przy których przesunięcia „osiowe“ oczywiście wiele większe były niż „poprzeczne“.

Pierwsze obserwacye ruchów obrotowych wykonał już przed kilku laty Perrin[2]), obserwując duże ziarna mastyksu (średnica $2a = 13\,\mu$), zawieszone w roztworze mocznika (o jednakowym ciężarze właściwym). Obroty ziarn dawały się poznać przy pomocy pewnych cech przypadkowych; wynosiły one średnio $14{\cdot}5^0$ na minutę, z czego wynika na podstawie wzoru (49) liczba $N = 6{\cdot}5.10^{23}$, w zupełnej zgodności z innemi wyznaczeniami Perrina.

Słusznie jednak pani De Haas-Lorentz podniosła przeciwko obliczeniu Perrina zarzut, że zastosowanie wzoru (49) w tym przypadku nie jest prawidłowe. Odnosi się on tylko do obrotu ciała posiadającego jeden stopień swobody ruchu około osi stałej, nie zaś do osi o kierunkach zmien-

¹) I. Perrin, C. R. **149**, p. 549, 1909; G. L. De Haas-Lorentz, Die Brown'sche Bewegung, Braunschweig 1913, p. 43.

nych w przestrzeni. W razie osi swobodnych wzór ów daje się stosować tylko w przybliżeniu, o ile kąty obrotu są bardzo małe; zdaje się, że właśnie warunek ten w doświadczeniach Perrina był dostatecznie spełniony.

§ 30. Ruchy Browna cząstek zawieszonych w gazach. Zdaje się, że pierwszy Bodaszewski w r. 1882 spostrzegł istnienie ruchów Browna u cząstek zawieszonych w gazach (dymy salmiaku, tytoniu), a powtórzył jego doświadczenia Lehmann[1]. Obserwacye te uległy jednak zapomnieniu i zwróciłem na nie dopiero w r. 1906 uwagę, widząc w nich poparcie kinetycznej teoryi ruchów Browna, gdy, rozwijając tę teoryę, doszedłem do wniosku, że analogiczne, ale stosunkowo jeszcze wydatniejsze ruchy niż w cieczach, muszą występować w ośrodkach gazowych.

Istnieje tu wszakże różnica z punktu widzenia teoretycznego. Jeżeli długość drogi swobodnej drobin gazu nie jest znikomo mała w porównaniu z rozmiarami cząstek, nieciągłość struktury ośrodka gazowego ujawni się w tem, że wzór Stokesa dla oporu wymagać będzie pewnej poprawki. A gdy przejdziemy do krańcowo przeciwnego przypadku — drogi swobodnej dużej w porównaniu z rozmiarami drobin — prawa oporu będą zupełnie odmienne, niż w zwykłych warunkach, gdyż wówczas opór nie zależy wcale od spółczynnika lepkości, tylko jest proporcyonalny do przekroju i do prędkości drobinowej.

W tym przypadku rozważanie upraszcza się o tyle, że nie potrzeba wcale odwoływać się do równań Hydrodynamiki, tylko można opór bezpośrednio obliczyć, jako skutek uderzeń drobin o ciało poruszające się, gdyż wówczas normalny Maxwellowski rozkład prędkości drobinowych w gazie otaczającym nie doznaje dostrzegalnych zmian wskutek ruchu owego ciała. Każde uderzenie spowoduje stosunkowo drobne odchylenie kierunku ruchu, odbywającego się przeciętnie z prędkością C, i jeżeli się przyjmie dla uproszczenia, że wielkość wszystkich odchyleń jest jednakowa, oraz że długości dróg prostych są jednakowe, łatwo obliczyć można średnią odległość, osiągniętą po n uderzeniach. Nie podajemy rachunku szczegółowego, gdyż uproszczenia owe powodują niepewność co do wartości spółczynnika wzoru końcowego. Podałem[2] go w postaci:

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{H\theta}{N} \frac{1}{a^2 \pi \rho c}}, \tag{51}$$

[1]) Ł. Bodaszewski, Kosmos, **7** p. 177, 1882; Dinglers Journal **239**, p. 325, 1882 O. Lehmann. Molekularphysik II p. 5. Później także R. Zsigmondy obserwował ruchy cząstek dymu: Zur Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, p. 152.

[2]) M. Smoluchowski, Rozpr. Ak. Krak. **46**, p. 274, 1906.

gdzie ρ oznacza gęstość, c prędkość drobinową gazu, ale zaznaczyłem wyrażenie, że chodzi tylko o ogólny jego kształt oraz rząd wielkości, które też istotnie się zgadzają z późniejszymi wynikami.

W razie jednak, jeżeli ciśnienie gazu albo rozmiary cząstek są tak duże, że długość drogi swobodnej drobin jest wielkością znikomą w porównaniu z rozmiarami cząstek, ważnym pozostaje wzór (28), ten sam jak dla cieczy.

Dla skontrolowania tej teoryi podjął Ehrenhaft[1] w r. 1907 pierwsze zbadanie ilościowe tego rodzaju zjawisk, obserwując przesunięcia cząstek dymu oraz srebra, rozpylonego łukiem elektrycznym, i doszedł do wniosku, że rząd wielkości obserwowanych ($\Delta x = 0{\cdot}046$ mm. na sekundę) odpowiada zupełnie wzorowi teoretycznemu (51). Była, to coprawda, kontrola dość nieścisła, gdyż opierała się na niepewnej ocenie wielkości cząstek.

Obserwacye, wykonane później przez p. De Broglie[2], przyniosły dalej pewne ciekawe potwierdzenie teoryi, gdyż ruchy Browna w pewnym przypadku pozostawały niezmienione w obrębie ciśnień, od atmosferycznego począwszy aż do 10 mm. rtęci, a przy dalszem rozrzedzeniu znacznie wzrastały, co się tłómaczy zmniejszeniem oporu występującego według (51), gdy długość drogi swobodnej staje się porównalna z rozmiarami cząstek.

§ 31. **Pomiary Millikana i Fletchera.** Dokładniejszych danych dostarczyły jednak dopiero badania podjęte wtedy, gdy kwestye te nabrały wielkiego znaczenia ze względu na słynne doświadczenia Millikana[3], służące do określenia naboju elektronowego. Wiadomo, że metoda Millikana polega na porównaniu prędkości ruchu elektrycznie naładowanej kropelki oliwy, gdy opada pod samym wpływem ciężkości, z prędkością wznoszenia się, gdy odpowiednie pole elektryczne przeciwdziała ciężkości. Millikan używał stosunkowo dużych kropelek ($0{\cdot}5 - 5{\cdot}8.10^{-4}$ cm.), dla których wzór Stokesa był przybliżenie ważny, a poprawkę, zależną od długości drogi swobodnej λ, obliczał empirycznie, trzymając się formy wzoru teoretycznego podanego w roku 1910 przez Cunninghama:[4]

---

1) F. Ehrenhaft, Sitzgsber. Wien. Ak. **116**, II p. 1139, 1907. Patrz także H. Molisch, Sitzgsber. Wien. Ak. **116**, I p. 467, 1907.

2) De Broglie, C. R. **148**, p. 1163, 1315, 1909; Radium **6**, p. 203, 1909; Phys. Zeitschr. **11**, p. 33, 1910; C. R. **154**, p. 112, 1912.

3) R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. **11**, p. 1097, 1910; Phys. Review. 2, p. 109, 1913.

4) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. **83**, p. 357, 1910; M. Kundsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. 36, p. 981, 1911; J. Roux, C. R. 152, p. 1168, 1911; Mc. Keehan, Phys. Zeitschr. 12, p. 707, 1911; M. Smoluchowski, Proc. Int. Math. Congress, Cambridge, 1912, II p. 192.

$$W = \frac{6\pi\mu a}{1 + A\frac{\lambda}{a}}. \tag{52}$$

Ażeby dla wielkości szukanej naboju elektronowego otrzymać liczby zupełnie zgodne we wszystkich doświadczeniach, trzeba było przyjąć spółczynnik $A = 0\cdot817$, obliczając λ z wzoru O. E. Meyera:

$$\lambda = 3\cdot099\frac{\mu}{\rho c}. \tag{53}$$

Istnieją tu jednak jeszcze pewne kwestye niezupełnie wyjaśnione, które właśnie ze względu na nasz główny temat poruszyć musimy. Po pierwsze, wzór Cunninghama jest pozbawiony głębszych podstaw teoretycznych i posiada wyłącznie wartość wzoru interpolacyjnego, który tylko w krańcowych przypadkach znikomo małego lub bardzo dużego $\frac{\lambda}{a}$ posiada znaczenie istotne.

W tych razach bowiem redukuje się on do wzoru Stokesa albo też do wzoru:

$$W = \frac{6\pi a^2 c\rho}{A}, \tag{54}$$

którego kształt przewidzieć się daje nawet bez rachunku, jak już wspominaliśmy, w razie dużego λ.

Powstaje jednak i w tym krańcowym przypadku niepewność co do liczbowej wartości spółczynnika A, która zależeć musi od sposobu, w jaki drobiny gazu od powierzchni kuli się odbijają, a zatem od stopnia „szorstkości" jej powierzchni. Gdyby powierzchnia była idealnie gładka i uderzenie sprężyste, byłoby $A = 1\cdot58$; szorstkość powierzchni, czy też niesprężystość uderzeń musi zaś powiększyć opór i zmniejszyć wartość spółczynnika A.

W ostatniej swojej, ulepszonemi metodami poprowadzonej pracy Millikan[1]) otrzymał empiryczny wzór na opór:

$$W = \frac{6\pi\mu a}{1 + \frac{\lambda}{a}\left[0\cdot874 + 0\cdot32\, e^{-1\cdot54\frac{a}{\lambda}}\right]}, \tag{55}$$

który także nie posiada ogólniejszego znaczenia, ale wskazuje, że wzór (52) nie może być wystarczający, a dla wielkich rozrzedzeń daje wartość krańcową $A = 1\cdot193$. Inni autorowie, Knudsen i Weber, Roux, doszli do nieco

[1]) R. A. Millikan, Phys. Rev. 1, p. 218, 1913.

odmiennych wyników i bardzo być może, iż tu także indywidualne właściwości różnych powierzchni odgrywają wielką rolę.

Wszystkie te kwestye posiadają takie samo znaczenie również dla ruchu Browna, gdyż chcąc dostosować do tego przypadku wzór ogólny (48), trzeba znać spółczynnik ruchliwości B.

Na szczęście istnieje jednak sposób obejścia tych niepewności, podany przez Fletchera[1] i polegający na tem, że się u jednej i tej samej cząstki mierzy prędkość opadania i wznoszenia się, oraz przesunięcia Browna, co umożliwia wyrugowanie nieznanego B z wzoru (48). Zważywszy mianowicie, że cząstka o masie m i naboju e wznosić się będzie w polu elektrycznem E w myśl równania:

$$Ee - mg = vB,$$

podczas gdy pod samym wpływem ciężkości opadać będzie według:

$$mg = v'B,$$

otrzymujemy przez dodanie tych równań nieznaną wielkość B i podstawiając ją do wzoru (48), dochodzimy do równania:

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \sqrt{\frac{2H\theta}{Ne}\,\frac{v+v'}{E}}. \tag{56}$$

Wzór ten nadaje się tem lepiej do kontroli, że nie wymaga wcale znajomości liczby Avogadry N, tylko zawiera dobrze znaną stałą Faraday'a $Ne = 96540$ coulombów.

Wyniki pomiarów Fletchera tworzą istotnie tak piękne potwierdzenie wzoru teoretycznego, że wypada je na tem miejscu przytoczyć, nie wchodząc zresztą w szczegóły metody eksperymentalnej. Wymieniamy w pierwszej kolumnie ciśnienia powietrza (mm. rtęci), w drugiej przeciętne przesunięcia Brownowskie zmierzone, w trzeciej te same wielkości, obliczone na mocy (56), wreszcie w czwartej kolumnie liczbę pomiarów.

p	$\overline{\Delta x}$ doś.	$\overline{\Delta x}$ obl.	n
21·2	28·3	27·7	125
20·8	23·65	23·2	136
231	9·90	9·45	321
143	10·61	10·57	202
99·7	11·62	11·83	171
70	12·56	12·15	200
65	12·78	12·52	84
29·8	19·5	20·5	411
22·8	24·3	23·8	85

[1]) H. Fletcher, Phys. Rev. **32**, p. 251, 1911; **33**, p. 81, 1911; Phys. Zeitschr., **12**, p. 202, 1911; Radium, **8**, p. 279, 1911.

§ 32. **Doświadczenia Ehrenhafta.** Podobne doświadczenia jak Millikan wykonał, nawet częściowo już przed tym autorem, Ehrenhaft[1]), używając jednak cząstek znacznie mniejszych, o promieniach 0·04 — 0·2 μ i stosując metodę obserwacyi ultramikroskopijnej. Doszedł przy tem do wyników najzupełniej sprzecznych z rezultatami prac Millikana.

Początkowo utrzymywał, że istnieją nie tylko całkowite wielokrotności pewnej wartości minimalnej, wogóle wszelkie możliwe wartości naboju, obecnie zgadza się z Millikanem co do istnienia niepodzielności nabojów elementarnych, ale przyjmuje je znacznie mniejsze (dochodzące do $1·4.10^{-11}$ jednostek elektrost.) niż Millikan i inni autorowie ($4·8.10^{-10}$).

Sprawa ta pozornie nie ma bezpośredniego związku z naszym tematem; w rzeczywistości łączy się ona ściśle ze zjawiskiem Browna, które kombinuje z jednostajnym ruchu opadania lub wznoszenia się cząstek, i które — jak również odstępstwa od prawa Stokesa — w doświadczeniach Ehrenhafta z powodu małych rozmiarów cząstek bezporównania większy wpływ wywiera niż w pomiarach Millikana.

Znamienne pod tym względem jest twierdzenie Ehrenhafta, że wzór (56), który tak dobrze sprawdzony został przez Fletchera, zupełnie traci ważność dla cząstek mniejszych niż 0·2 μ, a mianowicie tak, że ruchy Browna wprawdzie wzrastają ze zmniejszaniem się promienia, ale wzrastanie w porównaniu z wzorem teoretycznym jest coraz mniej wybitnie.

Rzecz cała wymaga jeszcze bliższego wyświetlenia. Według dotychczasowych jednak naszych wiadomości można przypuścić, że te dziwne wyniki badań Ehrenhafta dadzą się w znacznej części, a może całkowicie, wyjaśnić następującemi okolicznościami:

1) Odchylenie postaci cząstek od kuli. Wskazują na to zwłaszcza pomiary E. Weissa, który wykazał, że anormalne wartości ruchliwości w polu elektrycznem znajdują się właśnie u tych samych cząstek, które wykazują anomalie ruchów Browna. Anomalie postaci ziarn zostały stwierdzone w innych doświadczeniach przez Svedberga (§ 28), a zapewne też tłómaczą osobliwe wyniki pracy Ettenreicha (§ 28).

2) Niedocenianie wpływu ruchów Browna.

Ta ostatnia okoliczność przedstawia ogólniejszy interes zasadniczy ze względu na zjawisko, którem się głównie zajmujemy. Już w pierwszej mojej pracy zauważyłem, że ruchów rzeczywistych, wykonywanych przez drobną

---

[1]) F. Ehrenhaft, Sitzgsber. Wien. Akad. **119**, p. 815, 1910; i liczne dalsze prace; ostateczny rezultat swych badań autor podaje w obszernym opracowaniu: Sitzgsber. Wien. Akad. **132**, p. 53, 1914. Patrz także: E. Weiss, Sitzgsber. d. Wien. Akad. **120**, p. 1021, 1911; A. Mayer, ibidem **121**, p. 1097, 1912.

cząstkę wcale spostrzedz nie możemy, gdyż odbywają się ze zbyt wielką (w powiększeniu mikroskopowem) prędkością i w sposób niesłychanie szybko zmienny. Tę samą myśl objaśniła później w sposób nieco więcej szczegółowy pani De Haas-Lorentz (loc. cit. § 16, p 77).

Oceniamy chwilowe położenie cząstki na podstawie obrazu wzrokowego, który się składa z wrażeń, odebranych w przeciągu skończonego czasu (około $^1/_{20}$ sekundy), zależnego od fizyologicznych właściwości oka. To, co uważamy za obraz cząstki, jest właściwie wynikiem „całkowania“ ruchu Browna dla tego przedziału czasu. Rozumie się zatem, że wszelkie pomiary ruchów Browna dają wynik za mały, gdyż oko ludzkie nie potrafi podążyć za drobnymi, szybko przebieganymi zygzakami, a błąd ten musi tem większego nabyć znaczenia, im krótszy jest czas obserwacyi i im szybszy jest ruch cząstek, zatem im mniejsze są ich rozmiary.

Zupełnie naturalnym wydaje się nam zatem fakt, że właśnie dla cząstek ultramikroskopijnych w gazach zauważono odstępstwa od wzoru teoretycznego. Sprawa ta, na którą zbyt mało dotychczas zwracano uwagi, wymaga koniecznie jeszcze bliższego zbadania ilościowego, gdyż posiada ona zasadnicze znaczenie dla pomiarów ruchów Browna, zwłaszcza jeżeli chodzi o cząstki ultramikroskopijne.[1]

III. Rozkład cząstek emulsyi w polu ciężkości.

§ 33. **Teorya.** Rozważania, dotyczące ruchów Browna, opierały się wszystkie na analogii cząstek, zawieszonych w ośrodku płynnym, z drobinami gazowemi, analogii, która się wyraża ilościowo w tem, że energia kinetyczna ruchu postępowego w obu przypadkach musi być jednakowa. Porównanie to nasuwa dalszą konsekwencyę, którą prawie równocześnie wypowiedział Einstein i autor niniejszego referatu[2], a której Perrin użył jako podstawy do najściślejszych swych wyznaczeń liczby N.

Emulsya, złożona z takich cząstek, musi pod wpływem ciężkości przyjąć rozkład analogiczny do rozkładu gęstości w atmosferze ziemskiej. Różnica będzie tylko ilościowa, zależnie od ciężaru cząstek oraz od gęstości ośrodka otaczającego, który w przypadku emulsyi działa tak, jak gdyby zmniejszał natężenie ciężkości.

¹) Z drugiej strony powinno się także uwzględnić jeszcze inny szczegół natury fizyologicznej, jako możliwe źródło błędów przy wszelkich pomiarach tego zjawiska, t. j. ruch Browna, wykonywany przez rękę obserwatora, śledzącego ruch cząstek w przyrzadzie rysunkowym, lub pozorny ruch Browna, pochodzący od przypadkowych niedokładności w oznaczeniu czasów. Takie subjektywne błędy muszą powiększyć średnie odchylenia, i powinno się dążyć do oceny ich wpływu.

²) loc. cit. § 16.

Najlepiej ocenimy te zjawiska, wprowadzając pojęcie wysokości warstwy, w obrębie której gęstość zmniejsza się do połowy. W myśl wzoru aerostatycznego:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{yg}{R\theta}} \tag{57}$$

wielkość ta jest:

$$h = \frac{R\theta}{g} \log 2 = \frac{H\theta}{\omega g} \log 2,$$

wynosi zatem dla powietrza $h = 5600$ m., dla wodoru $h = 81\,000$ m., a ogólnie jest odwrotnie proporcyonalna do „ciężaru drobinowego“ ω danego gazu. Kula o promieniu a, gęstości ρ, zawieszona w cieczy o gęstości ρ_0, posiada ciężar pozorny $\frac{4a^3\pi}{3}(\rho - \rho_0)\, g$, a mnożąc tę wielkość przez liczbę Loschmidta N, otrzymujemy chemiczny „ciężar drobinowy“ ω cząstki kulistej jeżeli całą ją uważamy za taką drobinę.

Dla liczby cząstek emulsyi będzie zatem ważne prawo:

$$n = n_0 e^{-\frac{y}{h}\log 2},$$
$$h = \frac{H\theta}{N} \frac{3}{4\pi a^3 (\rho - \rho_0)\, g} \log 2 \tag{58}$$

Ten sam wynik można oczywiście także wyprowadzić z równań hydrostatycznych, zważywszy, że cząstki zawarte w 1 cm^3 emulsyi podlegają sile ciężkości, oraz różnicom ciśnienia osmotycznego, wywołanym nierównomiernością rozkładu. Ponieważ ciśnienie osmotyczne emulsyi rozrzedzonej podlegać musi prawu Boyle'a, przeto wyraża się to, w myśl poprzednich wywodów ustępu § 24, równaniem:

$$\frac{4\pi}{3} a^3 n (\rho - \rho_0)\, g = \frac{H\theta}{N} \frac{\partial n}{\partial y},$$

którego całką jest (58).

Liczba ziarn jednorodnej emulsyi musi się zatem zmniejszać według szeregu geometrycznego, jeżeli rzędne y wzrastają według szeregu arytmetycznego. Wyznaczenie empiryczne spółczynnika h daje prosty sposób obliczenia liczby N, taką fundamentalną rolę odgrywającej w teoryi atomistycznej; potrzeba do tego tylko jeszcze znajomości rozmiaru i gęstości cząstek.

§ 34. **Pomiary Perrina i jego współpracowników.** Teorya ta została skontrolowana przez Perrina[1] i jego współpracowników (Dąbrowskie-

[1] J. Perrin, w licznych pracach ogłoszonych w Comptes Rendus Paryskiej Akademii, od r. 1908 począwszy. Patrz § 16, § 28.

go, Bjerruma, Bruhata) zapomocą metody doświadczalnej, w zasadzie zdumiewająco prostej. Polega ona na użyciu mikroskopu o znacznem powiększeniu i małej głębokości pola widzenia, tak że tylko cząstki zawarte w pewnej bardzo cienkiej warstwie wyraźnie się okazują. Przesuwając tę warstwę wyraźnego widzenia do różnych wysokości y ponad szkiełkiem przedmiotowem, tworzącem dno naczynia, napełnionego emulsyą i licząc cząstki zawarte w polu widzenia, otrzymujemy wprost owe liczby doświadczalne, do których wzór (58) powinien się stosować.

Ułatwić można operacyę liczenia, albo przez zastosowanie metody fotograficznej, albo też zacieśniając pole widzenia tak, że tylko kilka cząstek równocześnie się okazuje, i dodając liczby, otrzymane w szeregu doświadczeń dla tej samej wysokości y. Tak np. Perrin otrzymał przy użyciu pewnej emulsyi gumiguty, bardzo jednorodnej, o promieniach ziarn $a = 0{\cdot}212\,\mu$, następujące liczby n (zestawione z liczbami odpowiedniego szeregu geometrycznego):

y	5	35	65	95 μ
n obs. . .	100	47	22·6	12
n obl. . .	100	48	23	11·1

Są to zresztą nie liczby bezpośrednio odczytane, tylko wartości przeciętne, wynikające z policzenia 13000 ziarn.

Widzimy, że zgodność z prawem wykładniczem rozkładu jest niemal zupełna, i rozumiemy że na tej podstawie Perrin mógł oprzeć najdokładniejszą kinetyczną metodę wyznaczenia liczby N. Następujące zestawienie daje nam pogląd na różnorodność warunków doświadczalnych tych pomiarów i na osiągniętą w nich zgodność:

[Wymieniamy w nim oprócz różnicy gęstości ($\rho - \rho_0$) także objętość cząstek V oraz lepkość, która wpływa na ruchy Browna, ale nie na powyższe zjawisko]:

Rodzaj emulsyi	$\mu . 10^2$	$V . 10^{25}$	$\rho - \rho_0$	$N . 10^{-23}$	Obserwator
gumiguta w wodzie	1	100	0.30	6·5	Perrin
„		115	0·21	7·5	„
„		370	0·21	7·2	„
„		40	0·207	7·05	„
„		206	0·1967	6·82	„
mastyks w wodzie.		610	0·063	7·0	Dąbrowski
gumiguta w glicerynie	125	242	0·0314	7·2	N. Bjerrum
„ w wodzie podchłodzon. $\theta = -9^0$ C. . . .	2	225	0·196	7·17	Bruhat
„ w wodzie $\theta = 58^0$ C .	0·5	225	0·21	7·2	„

§ 35. **Dyskusya wyników, dotyczących liczby** N. Wyniki te tworzą z pewnością jeden z najpiękniejszych dowodów doświadczalnych w obrębie teoryi kinetycznej. Jest to istotnie najprostsza i najdokładniejsza dotychczas znana metoda kinetyczna wyznaczania liczby N, przewyższająca znacznie nie tylko dawne sposoby obliczania, stosowane przez Loschmidta, Lorda Kelvina i t. d., ale też wszystkie inne, nowsze metody kinetyczne. Wogóle dotychczas tylko metoda elektryczna Millikana, wyznaczająca nabój elektronowy, a w następstwie za pomocą stałej Faradaya także liczbę N, może skutecznie z nią współzawodniczyć albo raczej – zdaniem mojem—nawet ją przewyższa.[1])

Perrin uważa jako właściwy wynik średni swych pomiarów, wykonanych tym ostatnim sposobem, liczbę $N = 6{\cdot}83.10^{23}$, a z pomiarów ruchu Browna otrzymał $N = 6{\cdot}88.10^{23}$, podczas gdy z najnowszych badań Millikana oblicza się $N = 6{\cdot}06.10^{23}$. Przybliżona zgodność liczb, tak zupełnie odmiennemi metodami otrzymanych, zdziwiłaby z pewnością niepomiernie Loschmidta, który się zadowolić musiał grubo przybliżonem określeniem potęg dziesiętnych, charakterystycznych dla tej liczby; zgodność tę uważałby za najwybitniejszy dowód teoryi kinetycznej

Dzisiaj takich „dowodów" już nie potrzebujemy i raczej pytamy się, skąd pochodzi pozostająca jeszcze różnica. Z tego punktu widzenia zwrócimy jeszcze uwagę na pewne trudności doświadczalne, tkwiące w tych metodach.

Po pierwsze, wybór substancyj, nadających się do takich doświadczeń, jest dosyć ograniczony, gdyż zazwyczaj cząstki emulsyi przylepiają się do ścian przy zetknięciu, więc cała „atmosfera" cząstek zostaje absorbowana przez dno naczynia. Dotychczas tylko gumiguta i mastyks okazały się praktycznemi, gdyż zawieszone w wodzie i pewnych innych roztworach nie wykazują owej wady.

Główną trudność jednak stanowi sporządzenie emulsyi zupełnie jednorodnej i dokładne wyznaczenie rozmiarów ziarn. Perrin wielkie pod tym względem czynił starania i najlepsze jego emulsye były wynikiem kilkumiesięcznej pracy „frakcyonowanego centryfugowania", ale mimo wszystko nie znamy stopnia ich jednorodności, gdyż metodą Perrina nie wyznacza się rozmiarów pojedynczych cząstek, tylko pewne przeciętne liczby.

§ 36. **Plan nowej metody.** Sądzę, że pod tym względem możnaby ulepszyć znacznie metodę tu omawianą, obserwując nie rozkład całego zbio-

[1]) Por. M. Smoluchowski, Liczba i wielkość cząsteczek i atomów. Wiad mat. **17**, p. 315, 1913

rowiska ziarn emulsyi, tylko ruchy jednej jedynej cząstki i wykreślając statystykę jej pobytu w różnych wysokościach ponad dnem naczynia.

Wszak właściwy czynnik, przeciwdziałający skupieniu się wszystkich cząstek na dnie naczynia, są ruchy Browna; każda cząstka przebywa wprawdzie stosunkowo najwięcej w dolnych warstwach, ale czasami wznosi się też samodzielnie w większe wysokości i prawdopodobieństwo pobytu w pewnej wysokości będzie oczywiście tym samym wzorem (58) określone[1].

Zastępując zatem obserwacye całej gromady cząstek przez systematyczną dłużej trwającą obserwacyę jednej cząstki i obliczając jej promień z prędkości jej opadania (zamiast opadania całej emulsyi, jak to czynił Perrin), uwalniamy się zupełnie od wpływu przypadkowych niejednorodności ziarn emulsyi i dokonywamy analogicznego postępu, jakiego dokonał Millikan, obserwując w swych pomiarach naboju elektronowego ruch pojedyńczych kropelek opadających, zamiast ruchu całego obłoku mgły, jak to czynił J. J. Thomson.

Łączy się z tem jeszcze inna korzyść: nie ulega wątpliwości, że pewien warunek zasadniczy całego rachunku jest spełniony, t. j. że emulsya jest dostatecznie rozrzedzona. Niewiadomo, jaka była koncentracya emulsyi Perrina, ale przypominamy, że możliwe są odstępstwa od prawa Van t'Hoffa w emulsyach zgęszczonych, a pomiary Svedberga i innych autorów, omawiane w § 13, zdają się nawet stwierdzać ich istnienie. Odstępstwa owe powinny się oczywiście uwydatnić także w rozdziale cząstek (58) i jeżeli na mocy owych doświadczeń przypuszczamy, że ciśnienie osmotyczne wzrasta szybciej niż koncentracya, powinniśmy oczekiwać mniejszych różnic liczby cząstek w różnych poziomach, aniżeli według wzoru (58). Dokładne ilościowe badanie tego rodzaju daje nam zatem nowy sposób skontrolowania prawa Van t'Hoffa.

§ 37. **Badania nad emulsyami skoncentrowanemi.** Westgren[2] wykonał takie pomiary w celu sprawdzenia wyników początkowo otrzymanych przez Svedberga — jednak z wynikiem ujemnym. Odchylenia od prawa (58) były nieznaczne, znacznie mniejsze w każdym razie niż według autora można było przypuszczać.

Istnieje tu zatem sprzeczność między wynikami, osiągniętymi obiema metodami. Niepodobna dzisiaj rozstrzygnąć, o ile polega ona na błędach systematycznych w sposobie liczenia, użytym przez Svedberga, o ile też, co

[1]) Liczba, pochodząca z bezpośrednich pomiarów ruchu Browna mniej jest pewna, już ze względów poruszonych w § 32.

[2]) A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Akad. **9**, № 5, 1913; Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, p. 151, 1913. J. Perrin, C. R. 158, p. 1168, R. Constantin, C. R. 158, p. 1171, 1341 (1914).

wydaje się równie możliwem, na pewnej wadzie badania Westgrena, t. j. że nie używał on emulsyj ściśle jednorodnych. Zrozumiałem jest, że w emulsyi niejednorodnej, zawierającej cząstki o różnych wielkościach, większe z nich gromadzą się w warstwach głębszych i może to wytworzyć zmienność całkowitej liczby cząstek n, znajdujących się różnych poziomach, znacznie większą niż w emulsyi jednorodnej, a zatem zjawisko, przeciwne poprzednio omawianemu.

Że w pomiarach Westgrena musi tkwić jakaś wada zasadnicza, wskazuje zwłaszcza ten fakt, że zależnie od wielkości cząstek emulsyi otrzymywał on różne wartości dla liczby N. Nikt zapewne nie zgodzi się na ryzykowny wniosek, który ów autor stąd wyciąga: że prawo o równomiernym rozdziale energii kinetycznej jest nieścisłe, a nie można też przyjąć sposobu, w jaki Svedberg usiłuje pogodzić swoje wyniki z twierdzeniami Westgrena. Nie podlega to bowiem żadnej wątpliwości, że istnienie jakichbądź potencyalnych sił międzycząsteczkowych musiałoby się uwydatnić w jednakowy sposób w metodzie pola grawitacyjnego, jak i w metodzie nierównomierności rozkładu. A zdaje się, że także jakieś pozorne siły pochodzenia hydrodynamicznego, wywołane obecnością ośrodka, na których istnienie kiedyś zwróciłem uwagę, musiałyby wpływać — albo też nie wpływać — w jednakowy sposób na oba zjawiska. Przypuszczenia te zostały w ostatnich czasach stwierdzone przez badania Constantina i Perrina, ogłoszone po napisaniu artykułu niniejszego; autorowie ci wykonali pomiary drogą fotograficzną, stosując obie metody równocześnie, i doszli do wniosku, że występują istotnie zboczenia od prawa Van t' Hoffa, jednak dopiero przy koncentracyach znacznie większych, niż Svedberg podawał. Kwestya główna, zdaje się zatem, jest rozstrzygnięta, pozostaje tylko do wyjaśnienia, co jest powodem, że Svedberg, stosując subjektywną metodę liczenia, otrzymał wyniki odmienne. Równocześnie otwiera się wdzięczne pole do dalszych badań systematycznych około bliższego stwierdzenia natury sił międzycząstkowych, które się ujawniają w owych zboczeniach od prawa Van t' Hoffa. Może wyjaśnią one kiedyś właściwy mechanizm zjawisk kongulacyi roztworów koloidalnych, problemat do dziś dnia zagadkowy.

IV. Ogólna teorya fluktuacyj około stanu równowagi.

§ 38. **Ogólny wzór dla fluktuacyj spółrzędnych.** W rozważaniach teoretycznych poprzednich rozdziałów opieraliśmy się głównie na znanych od dawna poglądach teoryi kinetycznej gazów i na oczywistej analogii między cząstkami emulsyi a drobinami gazowemi, a prócz tego osiągnięte wnioski kontrolowaliśmy na każdym kroku, przy pomocy badań doświadczalnych, służących za namacalne ich sprawdziany.

Można było zamiast tego stworzyć obraz więcej jednolity z punktu widzenia matematycznego, obierając, jako podstawę, pewne ogólne twierdzenia Mechaniki statystycznej i wyprowadzając z nich prawa poprzednio omawiane, jako najprostsze przypadki specyalne. Woleliśmy jednak postępować drogą ostrożniejszą i nie oddalającą się zbytnio od zjawisk bezpośrednio dostrzegalnych, gdyż oparcie daleko sięgających konsekwencyj na nieco niepewnym fundamencie abstrakcyjnej Mechaniki statystycznej wzbudziłoby może całkiem niesłuszne wrażenie niepewności owych wyników.

Obecnie jednak, przechodząc do teoryi fluktuacyj w ogólniejszej formie, zmuszeni jesteśmy powołać się na pewne twierdzenia z zakresu owej nauki, nie wchodząc zresztą bliżej w kwestyę ich uzasadnienia. Chodzi tu głównie o słynne $e^{-k\chi}$ twierdzenia Boltzmanna, które w nieco odmiennem sformułowaniu tworzy ważny składnik Mechaniki statystycznej Gibbsa, i które zwłaszcza przez Einsteina[1]) użyte zostało w ogólnej teoryi fluktuacyj. Powoływaliśmy się na to prawo już w § 5, obecnie zaś wyrazimy je w następującej formie ściślejszej.

Stany, które przechodzi z biegiem czasu ciało, będące w równowadze termodynamicznej ze swem otoczeniem, tworzą to, co Gibbs nazywa „systemem kanonicznym“. To znaczy, jeżeli ciało jest systemem mechanicznym, którego stan chwilowy jest określony przez podanie wartości spółrzędnych $q_1, q_2, \ldots, q_n$ oraz momentów $p_1, p_2, \ldots, p_n$, wówczas prawdopodobieństwo, ażeby te zmienne posiadały wartości, zawarte w obrębie

$$q_1, \quad q_1 + dq_1, \quad q_2 \ldots q_2 + dq_2, \quad \ldots p_1 \ldots p_1 + dp_1,$$

$$p_2 \ldots p_2 + dp_2 \ldots \quad p_n, \ldots, \quad p_n + dp_n,$$

będzie

$$dP = Ae^{-\frac{N}{H\theta}E} dq_1 \, dq_2 \ldots dp_1 \, dp_2 \ldots dp_n, \tag{59}$$

gdzie A jest spółczynnikiem stałym, E oznacza energię całkowitą, odpowiadającą wartościom $q_1, q_2, \ldots p_1, p_2, \ldots, p_n$, składającą się z sumy energii potencyalnej i kinetycznej.

Wyobraźmy sobie obecnie, że jedną z tych spółrzędnych jest jakiś parametr geometryczny owego ciała, podlegający obserwacyi (jak odległość środka ciężkości, kąt, objętość i t. p.), którego odchylenie od normalnej najprawdopodobniejszej wartości nazwiemy ε.

Prawdopodobieństwo, ażeby ten parametr chwilowo posiadł wartość le-

[1]) Patrz np. A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, p. 371, 1906; **22**, p. 569, 1907; bibliografia Mechaniki statystycznej zob. loc. cit. §. Por. też M. Smoluchowski, loc cit. § 39, 42.

żącą między ε a $\varepsilon + d\varepsilon$, bez względu na wartości innych zmiennych, otrzymamy, całkując dP według zmiennych w całym obszarze możliwych wartości, co oznaczymy przez

$$P_\varepsilon d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} dP.$$

Wyrażenie to prostą przyjmuje postać, jeżeli potrafimy znaleść taką siłę $F(\varepsilon)$, której dodatkowe wprowadzenie w dany układ przetworzyłoby go na układ „statyczny". Nazwiemy bowiem taki układ „statycznym", który nie posiada stałej równowagi, tak że wszystkie wartości ε są równie prawdopodobne:[1]

$$P_0(\varepsilon)\, d\varepsilon = C d\varepsilon. \tag{60}$$

Wówczas bowiem mamy przez zastosowanie poprzedniego twierdzenia:

$$P_0(\varepsilon)\, d\varepsilon = C d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} A e^{-\frac{N}{H\theta}[E + \int F(\varepsilon)\, d\varepsilon]} dq_1\, dq_2 \dots dp_1\, dp_2 \dots dp_n$$

$$= P(\varepsilon)\, d\varepsilon\, e^{-\frac{N}{H\theta}\int F(\varepsilon)\, d\varepsilon}.$$

Ujemna wartość całki w wykładniku oznacza pracę $-\int_0^\varepsilon F(\varepsilon)\, d\varepsilon$, którą wykonać trzeba, aby dany układ z pozycyi normalnej przesunąć w pozycyę ε. Oznaczając ją przez $\chi(\varepsilon)$, otrzymujemy ostatecznie wzór ogólny:

$$P(\varepsilon)\, d\varepsilon = C e^{-\frac{N}{H\theta}\chi(\varepsilon)} d\varepsilon. \tag{61}$$

Prawdopodobieństwo pewnego odchylenia ε zależy zatem wyłącznie od pracy, potrzebnej do przesunięcia w ową pozycyę, a ponieważ $\frac{N}{H\theta}$ jest liczbą bardzo dużą, wynoszącą (w temperaturze 0^0 C.) $0{\cdot}25.10^{14}$, więc oczywiście maleje ono nadzwyczajnie szybko z wzrostem tej pracy. Odchylenia, którym odpowiada praca większa niż 10^{-13} ergów, będą już stosunkowo rzadkie; zatem jest to zrozumiałe, że istnienie tych fluktuacyj tylko w pewnych specyalnych warunkach wogóle dostrzedz się daje.

[1] Wystarczy też „quasi-astatyczność", polegająca na tem, że wszystkie odchylenia ε są przybliżenie równie prawdopodobne, czyli że różnica $\frac{P(0) - P(\varepsilon)}{P(0)}$ jest mała, w takim obrębie wartości ε, w którym wyrażenie $\frac{N}{H\theta}\int_0^\varepsilon F(\varepsilon)\, d\varepsilon$ duże osiąga wartości.

Zaznaczyć trzeba jeszcze związek oczywisty między powyższem twierdzeniem (61) a Boltzmanna definicyą entropii

$$S = k \log P, \tag{62}$$

gdzie $k = \frac{H\theta}{N}$.

Einstein istotnie też wyprowadził ów wzór po prostu przez odwrócenie tej definicyi; powyższy jednak sposób, który w nieco odmiennej formie znajduje się także u Einsteina, może lepiej odpowiada wymogom ścisłości.

§ 39. **Dyskusya przypadków specyalnych.** Niektóre specyalne zastosowania owego twierdzenia poznaliśmy już w poprzednio omówionych przykładach. Jako typowy możemy uważać stan równowagi stałej, pochodzący stąd, że w rozwinięciu funkcyi $\chi(\varepsilon)$ na szereg potęgowy znika wyrażenie, zawierające pierwszą potęgę ε, i jako miarodajne pozostaje wyrażenie kwadratowe:

$$\chi(\varepsilon) = a\varepsilon^2.$$

Wtedy prawo rozkładu odchyleń przypadkowych parametru ε staje się identycznem z prawem błędów Gaussa. Przykład tej kategoryi poznaliśmy we fluktuacyach gęstości gazu lub koncentracyi roztworu około wartości przeciętnej.

Przykład stałej równowagi wyższego rzędu, $\chi(\varepsilon) = b\varepsilon^4$, przedstawia omawiana również opalescencya gazu lub roztworu w stanie krytycznym. Natomiast wznoszenie się cząstek emulsyi ponad dnem naczynia, w polu grawitacyjnem, odpowiada funkcyi liniowej $\chi(\varepsilon) = b\varepsilon$, i tutaj zachowanie trwałej równowagi umożliwione jest tylko dodatkowym warunkiem, mianowicie nieprzekraczalnością dna naczynia.

Do rzędu fluktuacyj około pozycyi równowagi, wyznaczyć się dających przy pomocy prawa błędów Gaussa, należy także pewne zjawisko, którego istnienie przepowiedziałem w r. 1908 [1], a które niedawno przez Mandelstama bliżej zostało zbadane pod względem teoretycznym i doświadczalnym, t. j. chropowatość powierzchni cieczy. Zrozumiemy łatwo, że powierzchnia, odgraniczająca jednę ciecz od drugiej lub od gazu, nie będzie nigdy matematycznie płaska i gładka, lecz że wskutek ruchów drobinowych muszą bezustannie powstawać nierówności przypadkowe.

Powstanie zaś takich zmarszczek falowych jest połączone z wykonaniem pracy względem napięcia powierzchniowego, a wielkość jej jest oczywiście

[1] M. Smoluchowski, Rozpr. Ak. Krak. **47**, p. 197, 1908; Ann. d. Phys. **25**, p. 205, 1908; Sprawozd. X Zjazdu przyr. i lek. Lwów 1907, p. 19. L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **41**, p. 609, 1913.

proporcyonalna, przy danej długości fal, do kwadratu amplitudy fali oraz do spółczynnika napięcia powierzchniowego. Średnie amplitudy owych zmarszczek będą zatem, w myśl wzoru (61), tem większe, im mniejsze jest napięcie powierzchniowe, muszą więc osiągnąć wartość maksymalną w punkcie krytycznym, w którym, jak wiadomo, napięcie to znika zupełnie.

Istnienie tych drobnych zmarszczek musi się objawić doświadczalnie tem, żę obok odbicia regularnego występuje pewne nieregularne rozproszenie światła wpadającego. W zwykłych warunkach będzie ono zupełnie znikome, ale w stanie krytycznym powierzchnia musi się stać „biała“. Mandelstam ujął te rozważania w formę matematyczną, posługując się pewnymi wzorami Lorda Rayleigha do obliczania własności optycznych chropowatych powierzchni. Doświadczenia jego, wykonane przy użyciu podwójnych mieszanin cieczy, w blizkości ich „krytycznego punktu rozpuszczalności“, stwierdzają istotnie owe przypuszczenia, oraz zgadzają się także z pewnymi wnioskami ilościowymi teoryi matematycznej.

Inny rodzaj fluktuacyj, należący do tej samej ogólnej kategoryi, są to wahania igły magnetycznej, albo też ciała para- lub diamagnetycznego o kształcie wydłużonym, które muszą występować w polu magnetycznem, jeżeli zawieszenie jest dostatecznie podatne. Praca w tym przypadku jest dana przez funkcyę goniometryczną, ale dla małych wychyleń przybiera kształt funkcyi kwadratowej.

Także te wahania oczywiście będą tylko wtedy dostrzegalne, jeżeli chodzi o bardzo drobne ciałka, zawieszone w cieczy lub gazie. Wtedy, zależnie od spółczynników magnesowania, od natężenia pola i rozmiarów cząstek, dają się urzeczywistniać wszelkie możliwe przypadki, począwszy od ustawienia prawie zupełnie równoległego cząstek w kierunku linij sił (a prostopadłego dla ciał diamagnetycznych) aż do rozmieszczenia równomiernego we wszystkich kierunkach przestrzeni. Bezpośrednich obserwacyj mikroskopowych zdaje się jeszcze nie wykonywano, ale zbadano po części już zjawiska optyczne, pośrednio wywołane układem cząstek zawiesin w polu magnetycznem, jak np. podwójne załamanie i dychroizm, występujące w roztworach koloidalnych wodorotlenku żelaza (Majorana, Cotton i Mouton) lub w zawiesinach pewnych minerałów sproszkowanych (Meslin, Chaudier). Występuje tu również pokrewieństwo teoretyczne tego rodzaju zjawisk z ogólną atomową teoryą para- i diamagnetyzmu.

Nie wchodząc zresztą w omawianie niektórych dalszych zjawisk [1] — po części już dostrzeżonych [podwójne załamanie w dymie salmiaku (Zeemann), zjawiska optyczne w ciekłych kryształach (Lehmann, Maugain)];

[1]) Więcej szczegółów znaleść można w artykule: M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1069, 1912.

po części przewidzieć się dających [automatyczne zmiany kształtu długiego cienkiego włókna i t. p.], zajmiemy się tylko jednym jeszcze przykładem, który także z innego względu okaże się interesującym: automatycznemi wahaniami torsyjnemi zwierciadełka, zawieszonego na cienkiem włóknie sprężystem.

Jest to właściwie najprostszy przykład równowagi, w którym praca wychylenia jest dokładnie proporcyonalna do kwadratu kąta wychylenia (podczas gdy w poprzednio wymienionych przykładach prawo takie stosowało się tylko w obrębie małych wychyleń). Odchylenia automatyczne od normalnej pozycyi równowagi będą zatem i w tym przypadku rozdzielone tak, jak błędy przypadkowe (równania 7, 10, 30), a „precyzya“ pozycyi równowagi określona jest przez twierdzenie, łatwo wyprowadzić się dające, że średnia praca wychylenia równa się wielkości $\frac{1}{2}\frac{H\theta}{N}$, zatem średnie wychylenie będzie:

$$\sqrt{\overline{\varphi^2}}=\sqrt{\frac{H\theta}{MN}}, \tag{63}$$

gdzie M oznacza moment skręcający włókna (na kąt jednostkowy).

Odchylenie promienia odbitego od zwierciadła będzie zatem wielkością rzędu 5^0 stopni przy użyciu włókna kwarcowego grubości 0·1 μ. i długości 100 cm., tak że zjawisko to powinno być przystępne dla pomiarów doświadczalnych. Zupełnie analogiczne zjawiska powinny występować, jeżeli cząstka jakaś podlega sile sprężystej, działającej wzdłuż pewnej osi i skierowanej ku pewnej pozycyi równowagi; trudno jednak będzie sporządzić sprężynę dostatecznie podatną, aby te wychylenia były dostrzegalne.

§ 40. **Fluktuacye innych wielkości fizycznych.** Dotychczas ograniczaliśmy się do rozpatrywania przypadkowych fluktuacyj spółrzędnych geometrycznych danego systemu około pozycyi równowagi. Pojęcie fluktuacyi stosuje się jednak równie dobrze do momentów lub prędkości, a daje się także uogólnić i przenieść na inne wielkości fizyczne.

Jedyny przypadek tego rodzaju, który dotychczas większą wagę zyskał dla Fizyki, są to fluktuacye prędkości drobinowych, określone słynnem prawem rozdziału Maxwella, którego kształt wykładniczy związany jest z ogólnym wzorem (59). Istnieć muszą również fluktuacye energii całkowitej oraz fluktuacye całej energii kinetycznej (t. j. energii cieplnej) danego podsystemu mechanicznego, ale niema na razie nadziei, żeby udało się je wykazać bezpośrednim sposobem doświadczalnym.

To samo stosuje się do fluktuacyj elektryczności. Wszystkie części przewodnika muszą podlegać bezustannym, automatycznym fluktuacyom naboju elektrycznego, a wielkość tychże daje się obliczyć na tej samej zasadzie, jak wahania spółrzędnych — wszak polegają one na przesunięciu elektronów.

Będzie jednak i tutaj bardzo trudno wykazać ich istnienie, gdyż bezpośrednie metody elektrometryczne zawodzą z powodów zasadniczych. Możnaby wprawdzie elektrometr dowolnie wyczulić nawet tak, żeby owe automatyczne fluktuacye potencyału odpowiadały wychyleniom dostrzegalnym, ale mimo to możnaby tym sposobem osiągnąć cel tu omawiany, gdyż przy takiej czułości elektrometru także automatyczne wahania wskazówki (czy zwierciadła) elektrometru ujawnią się i ruchy Browna przezeń wykonane wcale nie zmienią się wskutek obecności owych sił elektrycznych.

Obliczenia takich fluktuacyj elektrycznych muszą jednak budzić pewną nieufność, gdyż Einstein wykazał, że promieniowanie elektryczne, przez nie wywołane, zadość czyni prawu Rayleigha, którego wadliwość dzisiaj powszechnie jest uznana. Zdaje się zatem, że dość ryzykowne „a priori“ przeniesienie zasady ekwipartycyi energii z zakresu Mechaniki na zjawiska elektryczne nie jest usprawiedliwione i na razie brak nam w tym zakresie racyonalnej podstawy dla spekulacyj teoretycznych; tylko w pewnych przypadkach znalazło się prowizoryczną drogę wyjścia: zastosowanie teoryi „kwantów“. Zjawiska te leżą jednak zbyt daleko po za obrębem tematu tego sprawozdania.

D. Ogólna teorya zjawisk Browna (zmienność fluktuacyj).

§ 41. Sformułowanie problematu. Rozważania ostatniego ustępu przekonały nas, że wahania jakiegobądź parametru dostrzegalnego około wartości „normalnej“, czyli fluktuacye „odwracalne“, są zjawiskiem zupełnie ogólnem.

Równowaga termodynamiczna, która się ustala w systemie ciał, długo ze sobą będących w styczności, nie jest równowagą bezwzględną, jak to klasyczna Termodynamika przyjmuje, lecz statystyczną. Jeżeli zbadamy stan takiego systemu w jakiejbądź chwili, nie znajdziemy tych wartości zmiennych (położenia, temperatury, objętości i t. d.), które odpowiadają ściśle warunkom równowagi, tylko wartości nieco odmienne. Obserwując zaś przez dłuższy przeciąg czasu, skonstatujemy, że te odchylenia od stanu normalnego, najprawdopodobniejszego, występują wprawdzie przypadkowo, ale rozmieszczone są według pewnych prawideł statystycznych, określonych wzorem prawdopodobieństwa (61) lub analogicznemi prawami.

W związku z tem nasuwa się dalsze pytanie: jak prędko zmieniają się owe odchylenia? Rozważaliśmy je już w najprostszym przypadku, t. j. gdy nie istnieje wogóle żadna pozycya stałej równowagi; wszak zwykły ruch Browna polega właśnie na czasowej zmienności odchyleń, liczonych od dowolnego początku spółrzędnych, w razie jeżeli system jest „statyczny“.

Podobnie każda wielkość, podlegająca fluktuacyom odwracalnym, wykazywać musi rodzaj ruchu Browna, tylko że zazwyczaj chodzi o systemy

„statyczne“ i wtedy zjawisko to komplikuje się przez tendencyę, przeciwdziałającą zbyt wielkim odchyleniom z pozycyi normalnej. Prawa, dotyczące tej czasowej zmienności fluktuacyj, czyli „statycznych“ ruchów „Browna“, są bezporównania zawilsze, niż prawa, odnoszące się do rozkładu fluktuacyj. Zależą one od większej liczby różnych czynników i nie znamy dotychczas wzorów, odpowiadających swoją ogólnością wzorowi (61).

§ 42. **Ruchy Browna przy współdziałaniu siły sprężystej.** Kwestyami temi dotychczas wogóle mało się zajmowano.[1] Oprócz najprostszego rodzaju „astatycznego“ ruchu Browna i kilku jego modyfikacyj, jakie wywołują obecność ścian lub superpozycya pola grawitacyjnego, tylko jeden jeszcze przypadek został bliżej zbadany teoretycznie: ruch Browna pod działaniem siły sprężystej. Badań doświadczalnych nad tym przykładem jeszcze wcale nie wykonywano, choć zdaje się, że nie przedstawiłyby one trudności nieprzezwyciężonych. Najprostszy sposób urzeczywistnienia polegałby na systematycznej obserwacyi zwierciadełka, zawieszonego na włóknie torsyjnem, o czem już była mowa w § 39.

Jeszcze łatwiej byłoby wykonać systematyczne pomiary, odnoszące się do innego przykładu statycznych ruchów Browna: ruchów, okazywanych przez cząstkę emulsyi w polu ciężkości, ponad dnem naczynia, które zawiera emulsyę. Łączy się to z zadaniem omawianem w § 36, gdzie mowa była o rozkładzie odchyleń od dna, podczas gdy obecnie chodzi o rozkład przesunięć dokonanych w danym czasie. Porównanie z owym przykładem może też wyjaśnić niejeden szczegół rozważań następujących, odnoszących się do pola siły sprężystej, które z zasadniczych względów większą posiadają doniosłość.

Ponieważ bowiem rozkład fluktuacyj przy istnieniu siły sprężystej odpowiada prawu błędów Gaussa, a tem samem normalnemu przypadkowi równowagi termodynamicznej, zatem przykład ten będzie posiadał znaczenie typowego przedstawiciela statycznych ruchów Brownowskich i dlatego najlepiej się nadaje do wyjaśnienia pewnych ogólniejszych prawideł.

W przypadkach tego rodzaju prawdopodobieństwo osiągnięcia pewnego wychylenia w pewnym czasie, które właśnie pragniemy poznać, musi oczywiście zależeć nie tylko od wielkości tegoż, ale również od oryentacyi względem położenia normalnego. Odnosząc zatem wszystkie wychylenia do pozycyi normalnej równowagi (t. j. odznaczającej się maksymalną wartością prawdo-

[1]) Jedyne dotychczas prace: M. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac. 1913, p. 418; Vorträge ü. d. kin. Theorie d. Materie u. d. Elektrizität, Leipzig Teubner, 1914, p 87.

Dodać trzeba dalszą pracę wykończoną podczas druku niniejszego artykułu i odnoszącą się do czasowej zmienności koncentracyi emulsyi (wielkość $\overline{\Delta^2}$ w § 15), w której wykazuję równocześnie zgodność otrzymanych wyników teoretycznych z pomiarami Svedberga. Rzecz ukaże się w Rozpr. Akad. Wiedeńskiej za rok 1914.

podobieństwa), jako początku spółrzędnych, oznaczymy przez $P(x, x_0)_t\, dx$ prawdopodobieństwo, ażeby cząstka, która wyszła z punktu x_0, po upływie czasu t się znalazła między spółrzędnemi x a $x + dx$.

Nie wchodząc w szczegóły, zaznaczymy tylko krótko ogólny tok myśli, doprowadzający do rozwiązania naszego problematu. Cząstka, która za czasu t ma się znaleść w odstępie x, musi w jakiejś chwili poprzedniej θ zająć miejsce α, leżące gdziekolwiek między $-\infty$ i $+\infty$. Z powodu przypadkowości ruchów Browna musi zatem zachodzić równanie funkcyjne:

$$P(x, x_0)_t = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\alpha, x_0)_\theta\, P(x, \alpha)_{t-\theta}\, d\alpha. \tag{64}$$

Funkcya P zaś dla dostatecznie krótkich czasów zlewa się z funkcyą (32), znaną nam z teoryi ruchów Browna, z tą różnicą, że działanie siły sprężystej $F(x) = -ax$ musi powodować przesunięcie się spółrzędnych x o pewną wielkość, proporcyonalną do tejże siły i do czasu. Jeżeli mianowicie spółczynnik ruchliwości wynosi B, tak że przeciętna prędkość, nabyta pod działaniem owej siły, będzie axB, wówczas w przypadku granicznym krótkiego przedziału τ ważnym będzie wzór:

$$P(\alpha, x_0)_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}}\, e^{-\frac{(x - x_0 + \beta x_0 \tau)^2}{4 D \tau}}, \tag{65}$$

w którym dla skrócenia zamiast aB wprowadziliśmy spółczynnik:

$$aB = \beta. \tag{66}$$

Przez wielokrotne zastosowanie tego działania (65) można tedy utworzyć wyrażenia P dla dowolnej liczby takich przedziałów czasu, a przez przejście do granicy dla nieskończenie wielkiej liczby, otrzymujemy wzór końcowy, którego szukaliśmy:

$$P(x, x_0)_t = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}}\, e^{-\frac{\beta[x - x_0 e^{-\beta t}]^2}{2D[1 - e^{-2\beta t}]}}. \tag{67}$$

Łatwo sprawdzamy, że istotnie w pierwszej chwili dla krótkich t, system wykonywa zwykły ruch Browna, w zupełnej zgodności z wzorem (32); siła kierująca powoduje jednak stopniowe zbliżanie się przeciętnego stanu systemu ku pozycyi normalnej, gdyż przeciętne odchylenie

$$x = x_0 e^{-\beta t} \tag{68}$$

maleje stopniowo, a mianowicie w taki sposób, jak gdyby ruchów Browna wcale nie było.

Po upływie dostatecznie długiego czasu wielkość ta będzie znikomo mała, gdyż równie prawdopodobne się staną odchylenia dodatnie jak i ujemne. Natomiast przeciętny kwadrat odchyleń, który dany jest przez

$$\overline{x^2} = \frac{D}{\beta}\left[1 - e^{-2\beta t}\right] + x_0^2 e^{-2\beta t}, \tag{69}$$

pozostaje zawsze różny od zera, i z czasem, gdy wpływ pozycyi początkowej x_0 zupełnie zanika, wzór ten zlewa się ze znanem nam już prawem (§ 39), określającem ogólne prawdopodobieństwo fluktuacyi: [1])

$$\lim_{t=\infty} P(x, x_0)_t = P(x_0) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}\frac{N}{H\theta}}\, e^{-\frac{ax^2}{2}\frac{N}{H\theta}} = \sqrt{\frac{\beta}{2D\pi}}\, e^{-\frac{\beta x^2}{2D}}. \tag{70}$$

Wynika z niego wartość średniego odchylenia czyli fluktuacyi średniej, którą oznaczymy przez ξ:

$$\xi = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{D}{\beta}} = \sqrt{\frac{1}{a}\frac{H\theta}{N}}. \tag{71}$$

Znaczenie tego obliczenia upatrujemy głównie w tem, że wzory (67—70), wynikające w tak prosty sposób z empirycznie stwierdzonych prawideł ruchu Browna, ilustrują pewne ogólne kwestye Mechaniki statystycznej, które tworzyły przedmiot zaciętego sporu ze zwolennikami klasycznej Termodynamiki. Widzimy bowiem, że ten sam wzór zasadniczy (67) tworzy pomost między przypadkowymi ruchami drobinowymi a owym regularnym „nieodwracalnym“ ruchem, który jest całkowicie określony przez siłę zewnętrzną i tarcie, i który wyłącznie obserwujemy w praktyce „makroskopijnej“.

Bardzo łatwo wykazać przy pomocy owych wzorów, że

$$\lim_{t=0} \frac{\overline{(x_0 - x)^2}}{(x_0 - \overline{x})^2} = \infty, \qquad \lim_{t=\infty} \frac{\overline{(x_0 - x)^2}}{(x_0 - \overline{x})^2} = 1 + \left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2. \tag{72}$$

To znaczy właśnie, że dla dostatecznie krótkiego czasu t „średnie“ przesunięcie z pozycyi początkowej jest bez porównania większe od przesunięcia przeciętnej pozycyi cząstki. Natomiast dla dostatecznie długiego przeciągu czasu, wielkości te są przybliżenie identyczne, o ile stan początkowy posiadał odchylenie x_0 bardzo duże w porównaniu z odchyleniem średniem ξ, czyli—jak krótko się wyrażamy—o ile stan początkowy był bardzo „anormalny“.

W pierwszej chwili zatem panuje zawsze faza przypadkowych ruchów

[1]) Zważywszy że według (35, 66) mamy $\frac{\beta}{D} = a\frac{N}{H\theta}$.

Brownowskich (dodatnich i ujemnych Δx); po niedługim czasie zaś układ porusza się już tak, że odstępstwa od przeciętnego ruchu makroskopijnego (nieodwracalnego)

$$x = x_0 e^{-\beta t} \tag{73}$$

można uważać za znikomo małe w porównaniu z przesunięciem całkowitem, jeżeli stan początkowy był bardzo anormalny.

Wyjaśnia to jeden z często podnoszonych zarzutów przeciwko kinetycznemu tłómaczeniu zjawisk nieodwracalnych: pozorną sprzeczność, tkwiącą w tem, że ruchy, wykonywane przez konserwatywne systemy mechaniczne, są zawsze odwracalne. Na ogół system, który wyszedł z bardzo anormalnego stanu początkowego, będzie wykonywał ruch makroskopijny, pozornie nieodwracalny i zgodny z wzorem (73); ciepło tarcia będzie się wytwarzało kosztem energii potencyalnej, czyli entropia będzie wzrastała A jednak w każdej chwili system porusza się w sposób Brownowski (32) i prawdopodobieństwo dodatniego czy też ujemnego przesunięcia (zmniejszenia się lub wzrostu entropii) jest—przybliżenie—jednakowo wielkie.

§ 43. **Czas powrotu, pozorna nieodwracalność.** Choć system na ogół dąży ku pozycyi normalnej równowagi i zwykle mało się wychyla poza obręb średnich fluktuacyj ξ, przecież, jeżeli dostatecznie długo będziemy śledzili jego ruchy, musimy także zauważyć zdarzenia wyjątkowe, połączone z ubytkiem entropii, czyli muszą czasem automatycznie występować anormalne wychylenia z pozycyi równowagi, podczas których energia potencyalna zwiększa się kosztem jego zawartości cieplnej. Wszak prawo (70) określa wyraźnie prawdopodobieństwo takiego zdarzenia podczas trwania równowagi statystycznej, więc także najwięcej anormalny stan musi się czasem urzeczywistnić.

Co prawda, średnia długość okresu, który upłynie, zanim system powróci do anormalnego stanu początkowego, będzie wzrastała w niezmiernie gwałtowny sposób, w miarę jak wzrasta „anormalność" $\frac{x_0}{\xi}$ owego stanu początkowego. Ocenić można mianowicie rząd wielkości takich czasów na podstawie następującego rozumowania:

Ponieważ zmiany systemu, który wyszedł z punktu bardzo anormalnego, odbywają się na ogół — z pominięciem drobnych wychyleń Brownowskich[1] — przybliżenie zgodnie z wzorem (73), widzimy, że system taki, przechodzący przez x, znajduje się w obrębie Δx podczas trwania czasu

[1]) Chcąc się ściślej wyrazić, zaznaczymy, że rozpatrujemy przeciętną wartość odchylenia x w przeciągu czasu $\frac{1}{\beta}\left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2$. Otrzymujemy tak krzywą „wyrównaną", wolną od zygzaków Brownowskich.

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\beta x}. \tag{74}$$

Z drugiej strony prawdopodobieństwo $P(x)\Delta x$, podane przez wzór (70,) jest identyczne z względnym czasem trwania owego stanu, czyli ze stosunkiem czasu Δt, potrzebnego do jednorazowego przejścia przez obręb Δx, do „czasu powrotu“ T owego stanu. Mamy zatem:

$$\frac{\Delta t}{T} = \sqrt{\frac{\beta}{2D\pi}}\, e^{-\frac{\beta x}{2D}} \Delta x$$

i z tych dwóch równań wynika „czas powrotu T“:

$$T = \sqrt{\frac{2D\pi}{\beta}}\, \frac{e^{\frac{\beta x^2}{2D}}}{\beta x} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \frac{\xi}{x} e^{\frac{x^2}{2\xi^2}}. \tag{75}$$

Jak nadzwyczajnie wyrażenie to wzrasta, zależnie od stopnia anormalności stanu początkowego, ilustruje nam przykład wymieniony w § 39, do którego łatwo wzór ten zastosować się daje. Wychylenia promienia światła, spowodowane wahaniem owego zwierciadełka, wynoszą wprawdzie średnio 5^0, i daje to miarę obrębu zwykłych ruchów Browna około pozycyi normalnej. A jednak wychylenia kilkakrotnie większe są tak nadzwyczajnie rzadkie, że nie zdarzy się odchylenie 50^0 prawdopodobnie ani razu w ciągu całego naszego życia.

Rozumiemy zatem najzupełniej, że w praktyce codziennej obserwujemy zawsze tylko zjawiska, związane z pozornie nieodwracalnem wzrastaniem entropii, jeżeli chodzi o stany, leżące daleko po za obrębem średnich fluktuacyj; bo życia nam nie starczy na to, ażebyśmy się doczekali automatycznego pojawienia się zjawisk bardzo anormalnych.

Że nieodwracalność tego rodzaju zjawisk jest tylko pozorna, to ujawnia się zresztą jeszcze i w innym fakcie, mianowicie, że wzór (67) ważny jest także dla odwrotnego przebiegu czasu, że zatem istnieje zupełne równouprawnienie dla czasu wzrastającego i cofającego się. W drugim przypadku wzór ten oznacza prawdopodobieństwo, że podczas trwania równowagi statystycznej system, znajdujący się obecnie w pozycyi x_0, poprzednio, przed czasem t, zajmował pozycyę, położoną między x a $x + dx$. Podkreślamy tylko znaczenie tego twierdzenia, nie wchodząc zresztą w dowód jego, co do którego odsyłamy do rozprawy cytowanej [1].

Jak już wspomnieliśmy, zadanie wyżej traktowane ma znaczenie szer-

[1]) M. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac. 1913, p. 432.

sze, jako typowy przedstawiciel bardzo ogólnej kategoryi zjawisk kinetycznych. Doniosłość jego ocenimy, jeżeli sobie uprzytomnimy gwałtowne dyskusye między zwolennikami Atomistyki a zwolennikami Termodynamiki w ostatnich dziesiątkach lat wieku ubiegłego. W sposób może najdobitniejszy wówczas te przeciwne stanowiska wyraziły się w polemice między Boltzmannem a Zermelą[1], lecz i ta dyskusya toczyła się na polu nieprzystępnem zarówno dla doświadczeń, jak i dla obliczeń.

Tu zaś poznaliśmy pierwszy przykład, który się nadaje do ścisłej analizy matematycznej, opartej o podstawy pewne i doświadczalnie sprawdzone, i na którym skontrolować można słuszność ogólnych zapatrywań, wygłoszonych przez owych autorów.

Przekonywamy się, że na ogół genialne koncepcye Boltzmanna są słuszne i tylko w niektórych szczegółach wymagają ściślejszego udokładnienia[2]. Wszystkie zjawiska molekularno-kinetyczne są w zasadzie odwracalne, a nieodwracalność, która w Termodynamice tak ważną odgrywa rolę, jest tylko pozorna, jest efektem wywołanym tem, że czas obserwacyi w praktyce nie wystarcza, aby zauważyć się dał powrót do stanu początkowego, jeżeli „anormalność" tegoż jest znaczna. Miarą anormalności zaś jest stosunek początkowego odchylenia z pozycyi równowagi do „fluktuacyi średniej".

§ 44. Fluktuacye w przebiegu zjawisk istotnie lub pozornie „nieodwracalnych". Wypada nam jednak uczynić pewne zastrzeżenie. Nie śmiemy bowiem bynajmniej utrzymywać, żeby nieodwracalność wszystkich zjawisk fizycznych w ten sposób tłómaczyć się musiała. Sądzimy, że podciągnięcie zjawisk elektrycznych pod prawidła Mechaniki statystycznej — jedynie z tego powodu, że zasadnicze prawa ująć się dają w formę zasady Hamiltona — jest a priori bardzo ryzykowne. pomijając nawet sprzeczności z doświadczeniem w dziedzinie promieniowania.

W Mechanice statystycznej zawsze mamy do czynienia z systemami skończonymi i posiadającymi skończoną liczbę spółrzędnych; tu zaś rzeczy mają się zupełnie inaczej, tak np. promieniowanie w przestrzeń nieskończoną pociągałoby za sobą już właściwą nieodwracalność wszelkich zjawisk, w których ono występuje. Znamy zresztą pewną kategoryę zjawisk, które — przynajmniej według dzisiejszych wiadomości — muszą uchodzić za prototyp wła-

[1] L. Boltzmann, Ann. d. Phys. **57** p. 773 (1896), **60** p. 392 (1897). E. Zermelo tamże **57** p. 485 (1896), **59**$_2$ p. 79 (1896).

[2] Tak np. należy udokładnić pojęcie prawdopodobieństwa, używane przez Boltzmanna w rozmaitem znaczeniu. Rozważania zyskują na ścisłości przez wprowadzenie przez nas używanych pojęć średniej fluktuacyi, oraz anormalności danego stanu. Zaznaczamy też wyraźnie, że nie uznajemy wcale hypotezy, bronionej przez niektórych autorów (Planck), iż system dąży zawsze do stanu „więcej prawdopodobnego".

ściwej nieodwracalności: promieniotwórczy rozkład atomów. Rozkład ten następuje nietylko wyłącznie jednokierunkowo, ale wogóle z prędkością niezależną od jakichbądź do dziś dnia znanych czynników, tak jak gdyby wszystkie atomy danej substancyi zawsze posiadały niezmienne prawdopodobieństwo rozpadu.

Zjawiska tego rodzaju wychodzą zupełnie poza obręb poprzednich rozważań. Jednak i w nich, jak w każdem zjawisku drobinowo atomowem, muszą występować fluktuacye, a będą one dostrzegalne, o ile udział pojedyńczych atomów lub niezbyt dużych grup atomów się daje odróżnić.

Tak np. nadzwyczajna czułość metod, stosowanych przy badaniach promieniotwórczych, nietylko umożliwia, jak wiadomo, skonstatowanie wahań w liczbie atomów rozpadających się w jednostce czasu, ale nawet śledzić można rozkład pojedyńczych atomów. Pierwszy zajął się temi zjawiskami Schweidler[1] i udowodnił, że ten sam wzór (2), który wyprowadziłem dla prawdopodobieństwa obecności pewnej liczby drobin w danej przestrzeni, stosuje się również do prawdopodobieństwa rozkładu pewnej liczby atomów w danym czasie. Nie możemy na tem miejscu wchodzić w bliższe rozstrząsanie nadzwyczajnie ciekawych badań Rutherforda i Geigera, E. Meyera, Campbella i innych badaczy, którzy znakomicie wydoskonalili metody doświadczalne i również do głębszego teoretycznego poznania tych zjawisk się przyczynili. Wspomnieć musimy jednak jeszcze o niezmiernie ciekawych badaniach dwóch autorów, Joffego i E. Meyera[1], którzy niezależnie od siebie, zapomocą znanej metody Millikana, skonstatować zdołali istnienie analogicznych nieco zjawisk fluktuacyjnych przy fotoelektrycznym rozkładzie atomów.

W zakresie zjawisk cieplnych i mechanicznych nie rozporządzamy tak czułemi metodami, i stosunkowo drobne fluktuacye, zachodzące w prędkości zjawisk pozornie nieodwracalnych, pozostają na ogół niedostrzegalne. Istnieją jednak pewne przypadki, które i tu nadawałyby się do analogicznych badań doświadczalnych, a mianowicie zjawiska przesycenia, w których fluktuacya pociąga za sobą efekt podobny do epidemii lub lawiny i tym samym wywiera skutek wielokrotnie powiększony. Do tej kategoryi należą: eksplozya, krystalizacya cieczy podchłodzonej, wrzenie cieczy przegrzanej i podobne zjawiska, znane właśnie z tego, że nieobliczalny „przypadek“ wielką w nich odgrywa rolę. Istnieją tu już pewne zawiązki teoryi (jak np. prace Tammanna nad jądrami krystalizacyi), ale pozostaje jeszcze obszerne pole do systematycznych badań, z punktu widzenia teoryi prawdopodobieństwa.

---

[1]) E. v. Schweidler, Rapp. Congrès Radiol. Liège 1905 p. 1; co do późniejszych prac patrz referat: E. Meyer, Jahrb. d. Radioakt. **5** p. 413 (1908), **6** p. 242 (1909).

[2]) A. Joffé, Münch. Ber. 1913, p. 19, E. Meyer i W. Gerlach, Fortschr. d. Phys. 1913, p. 317.

VI. Granice ważności zasad Termodynamiki.

§ 45. **Wadliwość w sformułowaniu „drugiej zasady“.** Drugą zasadę klasycznej Termodynamiki, czyli t. zw. zasadę Carnota, można, jak wiadomo ująć w różne formy, równoważne z twierdzeniem o niemożliwości perpetuum mobile drugiego rodzaju. Najwięcej używane są np. formy: „ciepło nie może przejść samo przez się z ciała zimniejszego do cieplejszego“ (Clausius); „nie można wytworzyć pracy kosztem ciepła pochodzącego z ciała o najniższej (z pomiędzy danych ciał) temperaturze“ (Lord Kelvin); „entropia systemu izolowanego nie może się z biegiem czasu zmniejszać“ (Clausius).

Jeżeli rozważymy znaczenie tych twierdzeń, ze stanowiska obecnie przez nas zdobytego, musimy przyznać, że wynik okazuje się fatalnym dla Termodynamiki dogmatycznej, utrzymującej, że zasada Carnota jest bezwzględnie ścisła.

Wszak można bezpośrednio obserwować zjawiska, połączone z automatycznem przetworzeniem się ciepła otoczenia w energię potencyalną; widzieć można zjawiska, odbywające się wbrew twierdzeniu o wzrastaniu entropii (jak automatyczne tworzenie się różnic ciśnienia lub różnic koncentracyi, automatyczne wznoszenie się cząstek emulsyi wbrew ciężkości i t p.). Przytem jako charakterystyczny występuje indeterminizm zjawisk drobinowych w sposób zupełnie wyraźny w owych przypadkowych fluktuacyach mikroskopijnych. Wykazaliśmy równocześnie powody, dlaczego mimo to makroskopijne zjawiska z reguły wydają się zgodnemi z zasadą determinizmu, objawiającą w tych prawach termodynamicznych.

Dawny spór Atomistyki z Termodynamiką rozstrzyga się zatem tak, że powyższe bezwzględne sposoby sformułowania zasady Carnota okazują się niewątpliwie błędnemi. Klasyczna Termodynamika zdaje się jednak być systemem naukowym o bezwzględnej ścisłości i zwięzłości twierdzeń i wszyscy jej zwolennicy są przekonani o słuszności twierdzenia, że gdyby się znalazło choć jedno zjawisko, przebiegające wbrew drugiej zasadzie wyrażonej w jakiejbądź z powyższych form, cały system Termodynamiki by runął.

§ 46. **Czy możliwe jest perpetuum mobile?** Czy zatem „druga zasada“ jest pozbawiona wszelkiej wartości? Czy możliwe jest t. zw. perpetuum mobile drugiego rodzaju — przyrząd, bezustannie wytwarzający pracę kosztem ciepła otoczenia?

Zapewne wiele osób, zajmujących się badaniem ruchów Browna i podobnych zjawisk, będzie skłonnych dać odpowiedź twierdzącą na to ostatnie zapytanie. Niektórzy autorowie (Lippmann, Svedberg, Ostwald, Ri-

charz) wyraźnie wyciągnęli takie konsekwencye[1]; Svedberg i Lippmann podają nawet fikcyjne konstrukcye przyrządów, mających służyć jako perpetuum mobile.

Rzecz wydaje się w zasadzie bardzo prosta. Wystarczy, jeżeli w naczyniu, napełnionem emulsyą, umieścimy przegrodę zaopatrzoną wentylem, dozwalającym cząstkom na przechodzenie z jednej strony na drugą, ale nie naodwrót. Musiałaby w nim powstać, sama przez się, różnica koncentracyi i zależnego od niej ciśnienia osmotycznego, której użyć by można jako bodźca do pędzenia maszyny.

Jeszcze przejrzystsza będzie konstrukcya, jeżeli użyjemy przyrządu opisanego w końcowym ustępie § 39, ale zamiast zwierciadełka umieścimy koło zębate i połączymy z niem zatrzask, dopuszczający tylko obrót koła w jednę stronę. Automatyczne fluktuacye powinny wtedy obracać koło jednostronnie i ciągłe okręcanie włókna przedstawiałoby trwałe źródło pracy, które możnaby wyzyskać zapomocą odpowiedniego urządzenia, połączonego z górnym końcem włókna.

Nie chodzi wcale o kwestye trudności technicznej przy wykonaniu przyrządu, bo niema tu granic nieprzekraczalnych.

Sądzę jednak, że zbudowanie takiego perpetuum mobile jest niemożliwe ze względów zasadniczych, a w dwóch wymienionych właśnie przypadkach właściwą przeszkodą jest zasadnicza niemożliwość sporządzenia odpowiednich zatrzasków czy wentyli. Funkcyonowanie takich przyrządów daje się do tego sprowadzić, że w zwykłych warunkach pozostają one w pozycyi (względnie) minimalnej energii potencyalnej. Jeżeli wogóle mają się poddawać pod wpływem słabych impulsów ruchu Brownowskiego, sprężyny w nich czynne muszą być tak podatne, że tem więcej już ich własny ruch Browna musi się uwydatnić — a wskutek tego zatrzask czy wentyl wogóle nie będzie funkcyonował jednostronnie. Nastąpi rozkład wszystkich możliwych pozycyj w myśl prawa (61), które musi obejmować także wszelkie tego rodzaju przyrządy mechaniczne, bez względu na szczegóły konstrukcyjne, jako specyalne przypadki.

Możnaby jeszcze pomyśleć o sporządzeniu perpetuum mobile, działającego wbrew pierwszemu z twierdzeń wymienionych w § 45, tak ażeby ciepło wciąż w pewnem ciele się nagromadzało, powodując wzrost jego temperatury, a następnie mogło służyć jako źródło pracy. Tak np. muszą między kilkoma w styczności będącemi ciałami A, B, C zachodzić automatyczne fluktuacye

[1]) G. Lippmann, Rapp. Congr. Int. Phys. Paris 1900, I p. 546; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, p. 451, 1907; W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem **57**, p. 383, 1906; F. Richarz, Sitzgsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, p. 188.

zawartości cieplnej [1] i możnaby niewątpliwie przenosić dowolne ilości ciepła z ciała A na ciało C za pomocą pośrednika B, gdyby, obserwując wciąż stan cieplny tych ciał, łączyło się je lub rozłączało w odpowiednich chwilach, gdy właśnie pożądana fluktuacya wystąpiła.

Byłoby to istotne perpetuum mobile, ale funkcyonować mogłoby ono tylko pod nadzorem istoty, znającej w każdej chwili stan owych ciał, oraz zdolnej wywoływać dowolne przesunięcia ich, bez rozproszenia energii. Powracamy tu w nieco zmienionej postaci do słynnej koncepcyi „demona" Maxwella. Istota taka mogłaby zresztą również i przy pomocy poprzednio wymienionych przyrządów rozwinąć systematyczną walkę przeciwko zasadzie Carnota. System mechaniczny, rządzony przez „demona", wykracza jednak poza obręb Mechaniki statystycznej, gdyż nie jest to system, podlegający niezmiennym związkom wewnętrznym.

Żadne zaś „automaty", ani mechaniczne ani elektryczne, nie mogą zastąpić takiego demona [2]. Rozważając różne pomysły zbudowania automatycznego perpetuum mobile („drugiego rodzaju"), znajdujemy przy bliższem zastanowieniu zwykle błąd, tkwiący w tem, że zapomniano o zupełnej przypadkowości automatycznych fluktuacyj, o niezależności ich dla różnych części systemu i o tem, iż wielkość ich zależy tylko od zmian energii, a nie od innych, ubocznych czynników.

§ 47. **Poprawne sformułowanie zasady Carnota.** Rozważań tych oczywiście nie można uważać na dowód niemożliwości perpetuum mobile. One mają nam tylko uprzystępnić zrozumienie, dlaczego nie jest możliwe zbudowanie takiego przyrządu, mimo że on na pierwszy rzut oka wydaje się uzasadnionym, dzięki istnieniu fluktuacyi. Jako dowód uważamy jedynie rozważania ogólnej Mechaniki statystycznej, które nie robiąc żadnych specyalnych założeń co do rodzaju systemów badanych, stwierdzają ścisłą ważność zasady Carnota w krańcowym przypadku zmian nieskończenie powolnych, czyli odbywających się w nieskończenie długim przeciągu czasu.

Sądzimy zatem, że trzeba utrzymać w mocy twierdzenie o niemożliwości perpetuum mobile drugiego rodzaju, rozumiejąc przez to słowo przyrząd wytwarzający pracę stale, kosztem ciepła otoczenia. Niewątpliwie przyrząd taki może funkcyonować przypadkowo przez jakiś czas, wszak widzieliśmy wogóle, że można zdobyć dowolnie wielki zapas pracy kosztem ciepła otoczenia (§ 42), jeżeli się skorzystać umie z odpowiedniej okazyi. Ale czas, do tego potrzebny, wzrasta tak niewspółmiernie z wielkością owej energii,

---

[1] Patrz np. Dr Haas-Lorentz loc. cit. § 16, p. 93.

[2] Nieco obszerniejsze przedstawienie tych rozważań: M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1078, 1912; Vorträge über d. kinet. Theorie der Materie, 1914, p. 117.

że stosunek pracy uzyskanej do czasu zużytego dąży do zera dla nieskończenie długiego czasu

$$\lim_{t=\infty} \frac{A}{t} = 0, \tag{76}$$

czyli „dzielność“ takiego perpetuum mobile jest zerem.

W tej formie wypowiedziana, zasada Carnota zachowuje swoją ważność, jakkolwiek nie uwydatnia ona wyraźnie właściwego indeterminizmu zjawisk drobinowych; natomiast inne formy (§ 45), nie kładące nacisku na wieczną trwałość zjawiska, są stanowczo wadliwe. Praktyczne znaczenie Termodynamiki, jako systemu reguł, przybliżenie ważnych dla zwykłych zjawisk życia codziennego, pozostaje oczywiście nieuszczuplone, z powodów poprzednio poruszonych. Ale sądzimy, że wypadałoby dzisiaj porzucić sposób w Fizyce przyjęty: wygłaszania zasad Termodynamiki w formach bezwzględnych (§ 45), jako podstaw Fizyki dzisiejszej, a następnie ograniczania zakresu ich ważności przez wyłączenie zjawisk mikroskopijnych, jak ruchy Browna i t. d.

Postępowanie takie jest nietylko niezadawalające ze stanowiska filozoficznego, ale ma tę niedogodność, że niepodobna podać granicy między zjawiskami mikro- a makroskopijnemi. W innych podobnych przypadkach, jak np. w kwestyi ścisłości zasad Mechaniki, można przynajmniej wymienić wyraźne kryteryum — np. stosunek prędkości ciała poruszającego się do prędkości światła — rozstrzygające o dokładności prawideł przyjętych. Natomiast w zakresie Termodynamiki istnieje cały szereg zjawisk mikroskopijnych, których skutki się ujawniają w sposób niewątpliwie „makroskopijny“. Przytoczymy tylko np. opalescencyę cieczy i gazów, zdolność interferencyjną światła (związaną z szerokością linij widmowych, która na mocy prawa Dopplera zależy od prędkości drobinowych, patrz § 40 oraz Wstęp), zależność właściwości magnetycznych i magneto-optycznych od natężenia pola magnetycznego i t. d. Dla tego byłoby wskazane, żeby wypowiadano twierdzenia Termodynamiki w formie o tyle skromniejszej i ściślejszej, oraz zmieniono strukturę logiczną tej nauki tak, żeby nie wchodziła w konflikt z faktami niewątpliwie stwierdzonymi, którym ten referat jest poświęcony.

§ 48 **Uzupełnienia teoryi z punktu widzenia teoryi „kwantów“.** Rozważania teoretyczne i doświadczenia, które tworzyły przedmiot tej pracy, składają się na stworzenie jednolitego obrazu zjawisk termodynamicznych, z punktu widzenia Mechaniki statystycznej. Nie tylko konstatujemy pewne wadliwości dawnej Termodynamiki dogmatycznej, ale poznajemy szereg pojęć — średnie fluktuacye, ruchy Browna, czas powrotu — które ilościowo dokładnie określają różnice, zachodzące między rzeczywistością a wyidealizowanem jej obrazem termodynamicznym. Wypada nam jednak na sam koniec

jeszcze podkreślić pewien brak zasadniczy tych rozważań, o którym już nawiasowo wspominaliśmy (§ 40, 44). Wszak punktem wyjścia ich była Mechanika statystyczna, a w szczególności zasada ekwipartycyi energii; wiadomo zaś, że zasada ta wymaga pewnych modyfikacyj, które stanowią przedmiot nowopowstałej teoryi „kwantów".

Nie zdaje się, co prawda, żeby wprowadzenie teoryi kwantów spowodować mogło zmiany w obrębie zjawisk tu traktowanych, o ile są dostępne bezpośrednim doświadczeniom. Dotychczas istnienie kwantów energii zaznaczyło się przy zjawiskach drgających — przedewszystkiem zjawisk promieniowania oraz drgań drobin ciał stałych — i przyjąć trzeba że owe, jako niepodzielne jednostki występujące, ilości energii ε są proporcyonalne do częstości drgań ν, w myśl wzoru $\varepsilon = h\nu$, przy czem $h = 10^{-27}$. Z przykładów tu omawianych ruch Brownowski ciała, podlegającego sile sprężystej (§ 39), nadaje się do zastosowania tej zasady. Ponieważ jednak średnie fluktuacye w owym przypadku odpowiadają pracy rzędu 2.10^{-14} ergów, zatem atomistyczna struktura energii odgrywałaby znaczniejszą rolę dopiero w razie, gdyby częstość wahań ν zbliżała się do rzędu liczby 10^{13}. We wszelkich zaś przypadkach tego rodzaju, dających się bezpośrednio obserwować, ν będzie o tyle mniejsze, cząstki energii będą tak nadzwyczajnie drobne, że nieciągłość zmian energii nie uwydatni się wcale.

Zaprzeczyć nie można jednak, że już same przeświadczenie, iż istnieją granice ważności naszych twierdzeń, wzbudza pewne uczucie niepewności, i pożądane byłoby odpowiednie uzupełnienie ogólnej teoryi fluktuacyj, przy czem zwłaszcza także prawa fluktuacyj elektrycznych bliżej by zostały wyświetlone. Teorya kwantów otwiera na razie różne możliwości hypotetycznego wykończenia wyżej rozpoczętej budowy teoretycznej, w kierunku zjawisk jeszcze nie poznanych. Takie spekulacye mają jednak wartość bardzo wątpliwą, dopóki sama teorya kwantów spoczywa jeszcze na tak chwiejnych — pod względem logicznym — podstawach, jak dzisiaj. Pożądana byłaby właściwie zasadnicza zmiana podstaw, służących dla wszelkich tych rozważań: zastąpienie Mechaniki statystycznej przez Elektrodynamikę, albo Elektronikę statystyczną, ale to jest jeszcze rzeczą dalekiej przyszłości.

Na razie zrobiono jeden wielki krok naprzód w poznaniu istoty zjawisk termodynamicznych — dzięki badaniom fluktuacyj — a dobrze jest, że widzimy cel, ku któremu w dalszym ciągu dążyć należy.